

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Modificaciones estructurales del gel C-S-H irradiado con
láser continuo de CO₂**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Moisés Martín Garrido

Directora

María del Sagrario Martínez Ramírez

Madrid 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



TESIS DOCTORAL

**MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DEL GEL C-S-H
IRRADIADO CON LÁSER CONTINUO DE CO₂**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR:

Moisés Martín Garrido

Directora:

María del Sagrario Martínez Ramírez

Madrid, 2018



TESIS DOCTORAL

MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DEL GEL C-S-H IRRADIADO CON LÁSER CONTINUO DE CO₂

Moisés Martín Garrido

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

Madrid, 2018

Dirigida por la Dra. María del Sagrario Martínez Ramírez

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Departamento de Espectroscopía Nuclear, Vibracional y de
Medios Desordenados
Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC)

*A mis padres,
por apoyarme en todo
y a quienes les debo todo lo que soy*

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral se ha realizado en el Instituto de Estructura de la Materia, en el departamento de Espectroscopía Nuclear, Vibracional y de Medios Desordenados bajo la dirección de la Dra. María del Sagrario Martínez Ramírez. Es a ella, en primer lugar, a quien quiero agradecer la oportunidad de haber podido seguir formándome profesionalmente. Ella ha sido la persona que ha confiado en mí, animándome en los momentos más difíciles y demostrándome que este mundo del cemento no es tan gris como parece. A ella quiero darle las gracias especialmente por mostrarme un gran cariño y una sonrisa todas las mañanas.

También me gustaría agradecer a todos los miembros del grupo por recibirme con los brazos abiertos y haberme hecho sentir como en casa. A los doctores José Vicente García Ramos, Santiago Sánchez Cortés, José Antonio Sánchez Gil, Paz Sevilla Sierra, Luis Díaz Sol, Marina Molina Santos y María de la Vega Cañamares Arribas.

En este punto, quisiera agradecer muy especialmente a la Dra. Amparo Luna Costales el haberme dado no sólo la oportunidad de trabajar con ella, sino la posibilidad de poder iniciar esta tesis doctoral.

Quisiera agradecer a mi tutora, la Dra. María Luisa López García, todo el apoyo que me ha proporcionado en el desarrollo de esta investigación. Además, quiero dar las gracias a la Dra. Gloria Pérez Álvarez de Quiñones por la ayuda facilitada en múltiples momentos a la hora de elaborar la presente tesis doctoral.

Quiero dar las gracias a todos los compañeros que han formado parte o han ido pasando por este grupo de laboratorio y me han ayudado en todo lo que podían. Muy especialmente, me gustaría agradecer a la Dra. Adianez García Leis (Adi) por todos sus consejos personales y profesionales, por las comidas en su despacho y por hacerme reír por muy malo que fuese mi día, ¡te echaré mucho de menos! A mi compañero de despacho Diego, por su amistad, su compañerismo y tener siempre una palabra de ánimo cuando me ha visto agobiado. A Rocío, por enseñarme todo lo que sabía desde el primer día que llegué y ayudarme en todo lo que necesitaba. A Teresa, por haberme

enseñado a mirar nuestro trabajo desde el punto de vista de la restauración y darme la clave para sintetizar el gel con nanosílice. A Nacho y Laura, por todos los momentos vividos en el laboratorio.

A todos los amigos que he reunido a lo largo de mi vida:

A María y Javi, por preguntarme siempre qué tal, por sus palabras de apoyo, sus consejos y su amistad a lo largo de tantos años.

A Carmen, Paula, Dani, María y Ana, por apoyarme y ayudarme siempre que lo he necesitado tanto en la carrera como en la vida.

A Cristina, por tener siempre palabras de ánimo y darme un cariño tan especial. Aunque a veces estemos lejos, siempre nos sentimos cerca.

A Alberto, por preocuparse por mí en todo momento y por animarme siempre.

A Pablo, Carmen, Carlos, Pati, Eva, Nacho, Elena, Clara y Pablo Sánchez, por su amistad, sus palabras de apoyo y ayudarme en todo lo que han podido. En este punto, quiero dar las gracias especialmente a Pablo, por animarme siempre, por muy negro que fuese el horizonte, y soportarme esos días malos.

A todo el personal que ha contribuido en el análisis de las muestras: al departamento de Física Molecular del IEM, a la Unidad de Apoyo del ICMM, a la Unidad de Servicios Químicos y Fisicoquímicos del IETcc, al Servicio de Caracterización y Asistencia Científico Técnica del ICTP, al SAIT de la UPCT y al Servicio de Apoyo a la Investigación del MNCN.

Quiero agradecer a mi familia y muy especialmente a mis padres José Francisco y Esmeralda, el haberme ayudado a redactar esta tesis doctoral. Ellos me han dado la posibilidad de formarme personal y profesionalmente, se han ilusionado con mis logros, me han ayudado a sobreponerme de mis caídas y, sobre todo, me dan todo el amor y el cariño del mundo.

Por último, agradecer a la Comunidad de Madrid la concesión y la financiación recibida mediante el Proyecto GEOMATERIALES 2-S013/MIT-2914, y al Fondo Social Europeo por la financiación recibida.

¡Muchas gracias!

ÍNDICE

Nomenclatura de la Química del Cemento.....	11
Glosario de acrónimos y símbolos.....	12
Resumen.....	14
Abstract.....	16
1.- Introducción.....	21
1.1.- Breve historia del cemento.....	21
1.2.- Fabricación del cemento Portland.....	23
1.3.- Hidratación del cemento.....	24
1.4.- Gel C-S-H.....	29
1.5.- Modelos de gel C-S-H.....	30
1.5.1.- Modelos cristalinos.....	35
1.5.1.1.- Cadenas infinitas.....	35
1.5.1.2.- Monómeros, dímeros y aniones polisilicato.....	36
1.5.1.3.- Regla del $(3n-1)$	39
1.5.2.- Modelos coloidales.....	48
1.5.3.- Modelos computacionales.....	57
1.6.- Morfología del gel C-S-H.....	59
1.7.- Composición del gel C-S-H.....	61
1.8.- Síntesis del gel C-S-H.....	65
1.8.1.- Método de reacción de hidratación.....	66
1.8.2.- Métodos de reacción directa.....	67
1.9.- Bibliografía.....	72
2.- Objetivos.....	89
3.- Materiales y métodos.....	93
3.1.- Materiales.....	93
3.2.- Preparación de las muestras.....	94
3.2.1.- Muestras de gel C-S-H.....	95
3.2.2.- Muestras de gel C-S(A)-H.....	97

3.2.3.- Muestras sintetizadas para la irradiación con láser de CO ₂	97
3.2.3.1.- Pastillas de gel C-S-H.....	98
3.2.3.2.- Pastillas de C ₂ SH.....	99
3.2.3.3.- Probetas de mortero de cemento.....	100
3.3.- Técnicas experimentales.....	100
3.3.1.- Espectroscopía micro-Raman.....	100
3.3.2.- Espectroscopía infrarroja.....	102
3.3.3.- Resonancia magnética nuclear de ²⁹ Si.....	103
3.3.4.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	105
3.3.5.- Difracción de rayos X.....	105
3.3.6.- Microscopía electrónica de transmisión.....	107
3.3.7.- Microscopía electrónica de barrido acoplada a microanálisis por dispersión de energía de rayos X.....	108
3.4.- Bibliografía.....	110
4.- Resultados y discusión.....	113
4.1.- Síntesis de geles C-S-H y C-S(A)-H con diferente relación Ca/Si.....	113
4.2.- Estabilidad del gel C-S-H en contacto con la disolución formadora.....	123
4.3.- Efecto de los materiales de partida en la estructura del gel C-S-H.....	140
4.4.- Modificaciones microestructurales de los geles C-S-H y C ₂ SH por efecto de la irradiación con láser de CO ₂	148
4.5.- Modificaciones microestructurales del cemento por efecto de la irradiación con láser de CO ₂	161
4.6.- Bibliografía.....	170
5.- Conclusiones.....	187

NOMENCLATURA DE LA QUÍMICA DEL CEMENTO

C : CaO-Óxido de calcio

S : SiO₂-Dióxido de silicio

A : Al₂O₃-Trióxido de dialuminio

F : Fe₂O₃-Trióxido de dihierro

\bar{S} : SO₃-Trióxido de azufre

H : H₂O-Agua

C_3S : 3CaO·SiO₂-Silicato tricálcico

C_2S : 2CaO·SiO₂-Silicato bicálcico

C_3A : 3CaO·Al₂O₃-Aluminato tricálcico

C_4AF : 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃-Ferritoaluminato tetracálcico

CH : Ca(OH)₂-Dihidróxido de calcio

C_2F : 2CaO·Fe₂O₃

C_6A_2F : 6CaO·2Al₂O₃·Fe₂O₃

$C\bar{S}H_2$: CaSO₄·2H₂O-Sulfato de calcio dihidratado

$C-S-H$: CaO·SiO₂·H₂O-Silicato cálcico hidratado

$C-S(A)-H$: CaO·SiO₂·(Al₂O₃)·H₂O-Aluminosilicato cálcico hidratado

C_2SH : Ca₂(SiO₃OH)(OH)

C_4AH_{19} : 4CaO·Al₂O₃·19H₂O

C_2AH_8 : 2CaO·Al₂O₃·8H₂O

C_4AH_8 : 4CaO·Al₂O₃·8H₂O

C_4AH_{13} : 4CaO·Al₂O₃·13H₂O

C_3AH_6 : 3CaO·Al₂O₃·6H₂O-Hidrogranate cúbico

$C_6A\bar{S}_3H_{32}$: 3CaSO₄·3CaO·Al₂O₃·32H₂O-Etringita (AFt)

$C_4A\bar{S}H_{12}$: CaSO₄·3CaO·Al₂O₃·12H₂O- Monosulfoaluminato cálcico hidratado (AFm)

$C_6AF(\bar{C}\bar{S})_6H_{64}$: 6CaSO₄·6CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃·64H₂O

$C_9A_2F(\bar{C}\bar{S})_3H_{36}$: 3CaSO₄·9CaO·2Al₂O₃·Fe₂O₃·36H₂O

$\{FH_3\}$: Productos de reacción con exceso de hierro, pero que no son ningún compuesto específico.

GLOSARIO DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

[AlO₄]: tetraedros de aluminio.

ASB: del inglés *asymmetrical bending*. Flexión asimétrica.

ASS: del inglés *asymmetrical stretching*. Tensión asimétrica.

B: del inglés *bridging*. Puente.

[CaO₆]: octaedros de calcio.

Ca/Si_{th}: del inglés *theoretical Ca/Si ratio*. Relación Ca/Si teórica.

Ca/Si_{exp}: del inglés *experimental Ca/Si ratio*. Relación Ca/Si experimental.

CEM I: Cemento que, de acuerdo a la RC-16, presenta entre un 95-100 % de clinker y no contiene adiciones.

C-K: Cong y Kirkpatrick.

CM-I: del inglés *Colloidal Model I*. Modelo coloidal I.

CM-II: del inglés *Colloidal Model II*. Modelo coloidal II.

CV: ceniza volante.

CW: del inglés *continuous wave*. Onda continua.

DFT: del inglés *Density Functional Theory*. Teoría del funcional de densidad.

DTA: del inglés *Differential Thermal Analysis*. Análisis térmico diferencial.

EDTA: del inglés *ethylenediaminetetraacetic acid*. Ácido etilendiaminotetraacético.

EDX: del inglés *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*. Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X.

EMP: del inglés *Electron Microprobe Analysis*. Análisis con microsonda electrónica

F-S: Feldman y Sereda.

FTIR: del inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.

FWHM: del inglés *full width at half maximum*. Anchura a media altura.

GPG: del inglés *Gel Permeation Chromatography*. Cromatografía por permeación de gel.

HD: del inglés *high density*. Alta densidad.

ICP-OES: del inglés *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*. Espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo.

IGP: del inglés *intraglobular pore*. Poro intraglobular.

Ip: del inglés *inner product*. Producto interno.

J: jenita.

LGP: del inglés *large globular pore*. Poro globular grande.

LD: del inglés *low density*. Baja densidad.

LV: del inglés *lattice vibration*. Vibración de red.

MAS-NMR: del inglés *Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance*. Resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico.

MCL: del inglés *medium chain length*. Longitud media de cadena.

MS: del inglés *Mass Spectrometry*. Espectrometría de masas.

NBO: del inglés *non-bridging oxygen*. Oxígeno que no actúa como puente.

NMR: del inglés *Nuclear Magnetic Resonance*. Resonancia magnética nuclear.

n-SiO₂: nanosílice amorfa.

Op: del inglés *outer product*. Producto externo.

OPC: del inglés *ordinary Portland cement*. Cemento Portland ordinario.

P: del inglés *pairing*. Pareado.

P-B: Powers y Brownyard.

ppm: partes por millón.

R-G: Richardson y Groves.

SAED: del inglés *Selected Area Electron Diffraction*. Difracción de electrones de área seleccionada.

SANS: del inglés *Small-angle Neutron Scattering*. Difracción de neutrones a bajo ángulo.

SAXS: del inglés *Small-angle X-ray Scattering*. Difracción de rayos X a bajo ángulo.

SB: del inglés *symmetrical bending*. Flexión simétrica.

SEM: del inglés *Scanning Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de barrido.

SGP: del inglés *small globular pore*. Poro globular pequeño.

[SiO₄]: tetraedros de silicio.

SR-FTIR: del inglés *Synchrotron Radiation-based-Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con radiación sincrotrón.

SS: del inglés *symmetrical stretching*. Tensión simétrica.

T: 1.4 nm tobermorita.

TEM: del inglés *Transmission Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de transmisión.

TGA: del inglés *Thermogravimetric Analysis*. Análisis termogravimétrico

u.a.: unidades arbitrarias.

UHD: del inglés *ultrahigh density*. Ultra alta densidad.

XRD: del inglés *X-ray Diffraction*. Difracción de rayos X.

XRF: del inglés *X-ray Fluorescence*. Fluorescencia de rayos X.

RESUMEN

El principal componente del cemento hidratado, responsable de sus propiedades mecánicas y resistentes, es un silicato cálcico hidratado de naturaleza amorfa denominado, según la nomenclatura de la Química del Cemento, gel C-S-H. La estructura de este compuesto se asemeja a la de los minerales tobermorita y jenita. Sin embargo, mientras que el gel C-S-H presenta una estructura en forma de cadenas finitas de tetraedros de silicio con estequiometría no definida, los otros dos minerales poseen una estructura en forma de cadenas infinitas y estequiometrías concretas, siendo $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para la tobermorita y $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ para la jenita.

La estructura y la composición del gel C-S-H han sido estudiadas por múltiples autores desde principios del siglo XX hasta la actualidad a través del desarrollo de diferentes modelos estructurales, coloidales y computacionales. Todos ellos presentan varios aspectos en común, como la versatilidad a la hora de determinar características fundamentales del gel C-S-H, como las diferentes relaciones Ca/Si y los valores de longitud media de cadena. Asimismo, estos modelos deben poder explicar su estructura laminar y fibrosa, y la incorporación de cationes extraños dentro de su estructura. Todas estas características del gel C-S-H se modifican en función de las condiciones de síntesis, la composición inicial del cemento, el tiempo de hidratación, la temperatura de curado y la presencia de adiciones, entre otras variables. Así, la relación Ca/Si puede oscilar entre 0.5 y 2.3, la longitud media de cadena tomar valores de 2 e, incluso, mayores de 20.

El proceso de hidratación del cemento es largo, ya que puede necesitar meses o incluso años para la completa reacción del mismo, y en él no sólo se forma este silicato cálcico hidratado, sino que además se generan otras fases como hidróxido de calcio, carbonato de calcio, etringita, etc., lo cual dificulta el estudio del gel C-S-H. Así, con el fin de profundizar en el conocimiento de dicho compuesto, se utilizan diferentes métodos para sintetizarlo, siendo el de la doble descomposición en atmósfera inerte el que permite obtener un gel tanto de manera más controlada como más rápida, por ello ha sido el método elegido en esta memoria de tesis doctoral. No obstante, se debe tener en cuenta que pueden existir discrepancias entre los geles sintetizados por diferentes métodos de síntesis, y que éstas pueden no ser extrapolables de uno a otro.

Puesto que una de las características más importantes del gel C-S-H es la relación Ca/Si, se ha establecido la influencia que tiene dicha relación Ca/Si, en el posible silicato cálcico anhidro generado cuando dicho gel C-S-H se somete a un proceso de calentamiento rápido, a altas temperaturas, mediante la irradiación con un láser continuo de CO₂. Se han utilizado diferentes técnicas para estudiar la estabilidad estructural y las modificaciones microestructurales de los geles antes y después de la irradiación como micro-Raman, FTIR, ²⁹Si-NMR, ICP-OES, XRD, DTA/TG/MS, TEM y SEM/EDX.

Se sintetizaron diferentes muestras de gel C-S-H, utilizando distintos materiales de partida y variando la relación Ca/Si, determinándose, en este último caso, discrepancias entre los valores teóricos y experimentales. Adicionalmente, se estudió la estabilidad del gel C-S-H cuando se mantiene en contacto con la propia disolución en la que se sintetizó, y se determinó el efecto que la naturaleza de diferentes fuentes de calcio y silicio puedan tener en su estructura. Finalmente, y una vez que este compuesto se encuentra debidamente caracterizado, se determinaron las fases obtenidas al someter muestras con diferente relación Ca/Si a altas temperaturas.

Así, en esta memoria de tesis doctoral se ha determinado que la síntesis de muestras de gel C-S-H a través del método de la doble descomposición genera geles con una relación Ca/Si_{exp} que varía entre 0.8 y 1.1, independientemente de la relación Ca/Si_{th} (0.5-2.0). Además, los geles están menos polimerizadas cuanto mayor es dicha relación Ca/Si_{th}. Estas estructuras no son estables, y se despolimerizan con el paso del tiempo a través de un proceso de descalcificación-carbonatación. Adicionalmente, el uso de nanosílice amorfa para llevar a cabo la síntesis de este compuesto, genera geles C-S-H menos polimerizados, como se ha observado por primera vez, a través de SR-FTIR, demostrando que esta técnica puede ser muy prometedora para el estudio de este tipo de compuestos amorfos y nanoestructurados. Finalmente, la irradiación de muestras de gel C-S-H con diferente relación Ca/Si y de probetas de cemento Portland demuestra, por primera vez, que tras la irradiación con un láser continuo de CO₂ las muestras mantienen la relación Ca/Si que tenían en la fase hidratada, por lo que hemos demostrado que es un método útil para llevar a cabo la determinación de la relación Ca/Si del gel C-S-H inicial.

En esta memoria de tesis doctoral se ha profundizado en el conocimiento del gel C-S-H, obteniendo resultados que permitirán seguir avanzando en dicho campo.

ABSTRACT

The main component of hydrated cement, to which the material owes its mechanical properties and strength, is an amorphous calcium silicate hydrate known, in Chemistry of Cement nomenclature, as C-S-H. Its structure is reminiscent of but not identical to the minerals tobermorite and jennite. The differences between them consist in the nature of their silicon tetrahedral chains, finite and with an undefined stoichiometry in the gel, and infinite and with a specific stoichiometry in the minerals: $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ for tobermorite and $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ for jennite.

C-S-H gel structure and composition have been the object of ongoing research since the early twentieth century, for which structural, colloidal and computational models have been developed. All such models share a number of features, such as versatility when determining the essential characteristics of the gel, including its Ca/Si ratio and mean chain length. They must also be able to explain its laminar and fibrous nature, as well as the uptake of extraneous cations in its structure. All these characteristics of C-S-H gel vary depending on synthesis conditions, initial cement composition, hydration time, curing temperature and the presence of additions, among others. The Ca/Si ratio, for instance, may range from 0.5 to 2.3 and mean chain length may be 2 or greater than 20.

Cement hydration is a lengthy process, taking months or even years for the reaction to finalise. It involves not only the formation of this calcium silicate hydrate, but also other phases such as calcium hydroxide, calcium carbonate and ettringite, all of which renders the study of the gel more complex. A number of synthesis methods are in place to explore the compound in greater depth. Double decomposition in an inert atmosphere, the one that affords greatest control and yields the gel most quickly, was the procedure chosen for the research reported in this PhD. thesis. Nonetheless, the discrepancies may arise among gels synthesised with different methods must not be overlooked, for they may prevent extrapolation of the results from one to another.

Inasmuch as one of the most significant characteristics of C-S-H gel is its Ca/Si ratio, the present study explored the effect of that ratio on the anhydrous calcium silicate generated when the gel is exposed to rapid heating at high temperatures via irradiation with continuous CO_2 laser treatment. A number of techniques were used to establish the

structural stability and microstructural changes in gels before and after irradiation, including micro-Raman, FTIR, ^{29}Si -NMR, ICP-OES, XRD, DTA/TG/MS, TEM and SEM/EDX.

Several samples of C-S-H gel were synthesised, using different starting materials and varying the Ca/Si ratio, to determine the discrepancies between theoretical and experimental values. Other questions studied included C-S-H gel stability when in contact with the solution in which it was synthesised and the possible effect of different sources of calcium and silicon on its structure. Duly characterised samples of the compound with different Ca/Si ratios were subjected to high temperatures to determine the resulting phases.

The samples of C-S-H gel synthesised with the double decomposition method generated gels with a $\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$ ranging from 0.8 to 1.1, whereas the Ca/Si_{th} ratio was 0.5-2.0. Moreover, the higher the Ca/Si_{th} ratio, the less polymerised was the gel. These structures were unstable and depolymerised over time via decalcification-carbonation. The SR-FTIR results showed, for the first time, that the use of amorphous nanosilica to synthesise the gel yielded less polymerised products, suggesting that this may be a very promising technique for studying such amorphous, nanostructured compounds. The irradiation of C-S-H gel with different Ca/Si ratios and Portland cement specimens revealed, also for the first time, that after continuous CO_2 laser irradiation the samples maintained the Ca/Si ratio exhibited in the hydrated phase, confirming the utility of the method for determining the Ca/Si ratio of initial C-S-H gels.

The deeper understanding of C-S-H gel provided by this research can be used to further progress in the field.

Capítulo 1.- Introducción

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- BREVE HISTORIA DEL CEMENTO

Los materiales artificiales de construcción han tenido una triple función a lo largo de la historia:

- a) Ser usados como material de edificación (adobe, hormigón, etc.).
- b) Unir los materiales para dar consistencia al conjunto (morteros).
- c) Proteger los paramentos de agresiones externas y darles un aspecto más estético (enlucidos, enfoscados, etc.).

Teniendo en cuenta esta triple función, resumiremos brevemente la historia de los materiales de construcción desde la prehistoria hasta la actualidad.

En la prehistoria, la estabilidad de las construcciones que realizaba el ser humano, ya fuese con madera o piedra, dependía de su colocación, ya que los materiales de edificación no estaban unidos por ningún tipo de conglomerante.¹ Las primeras edificaciones en las que la piedra aparece adherida por un tipo de conglomerante proveniente de la calcinación de las algas se localizan en el norte de Chile, y datan de la época indígena.²

Se tiene conocimiento de que en el año 3000 a. C., los egipcios usaban morteros de yeso impuro calcinado para unir los bloques que conformaban sus construcciones monumentales. Estos bloques se producían a partir de una mezcla de arcilla y paja, denominada adobe. En la Gran Muralla China se han encontrado ladrillos semejantes, los cuales se creaban mezclando bambú con barro.³

En la Grecia y Roma antiguas se produjo un gran desarrollo de los materiales de construcción. Los griegos utilizaban un mortero de cal para erigir sus edificaciones. Éste se producía mediante la mezcla de caliza calcinada y agua, y la posterior incorporación de arena y piedra triturada. Los romanos adaptaron y mejoraron las técnicas aprendidas por los griegos en la preparación de morteros de cal mediante la incorporación de cenizas volcánicas obtenidas en Pozzuoli, cerca del Vesubio.⁴ Este material de construcción se denominó cemento puzolánico, y es capaz de mejorar la resistencia mecánica y química del mortero de cal; con él se construyeron el Coliseo y el Panteón, así como un sinnúmero de edificaciones diseminadas por el antiguo Imperio romano.

Durante la Alta Edad Media se produjo un declive en la calidad de los materiales de construcción, volviéndose a utilizar como conglomerantes yesos y cales de baja calidad. Sin embargo, a finales de la Baja Edad Media se empezaron a recuperar las técnicas utilizadas por los romanos.

Durante el siglo XVIII, se fueron sucediendo acontecimientos que marcaron el desarrollo del cemento como material de construcción. En este proceso influyó de manera sustancial el desarrollo industrial y la utilización de nuevas fuentes de energía (carbón mineral, petróleo, gas, etc.), las cuales permitieron alcanzar mayores temperaturas en el proceso de calcinación de las materias primas. En 1756, Smeaton⁵ construyó el faro Eddystone usando un mortero de caliza con alta proporción de arcilla, mezclado con puzolana. Smeaton fue el primero en entender el proceso químico que tiene lugar en la calcinación de las materias primas, lo que posteriormente permitió a Parker,⁶ en el año 1796, desarrollar y patentar un cemento muy parecido al de Smeaton formado por nódulos calcinados de caliza y arcilla, al que dio el nombre de cemento romano.

A partir del siglo XIX, se fue produciendo un desarrollo continuo de los cementos gracias a la posibilidad de alcanzar temperaturas más altas en el proceso de calcinación de las materias primas y a las investigaciones efectuadas por varios autores: Vicat⁷ investigó y sintetizó nuevos conglomerantes basados en mezclas de caliza y arcilla en diversas proporciones; Michaëlis⁸ y Le Châtelier⁹ realizaron grandes estudios sobre ligantes hidráulicos; Frost¹⁰ sintetizó un ligante moliendo inicialmente en vía húmeda y, posteriormente, calcinando una mezcla de caliza y arcilla sedimentaria, y Candlot¹¹ estudió el efecto de la adición de yeso. Este desarrollo continuo tuvo su cénit en el año 1824 cuando el inglés Aspdin¹² patentó una mezcla calcinada de caliza y arcilla muy fina, que se amasaba con arena y agua dando lugar al denominado cemento Portland, llamado así debido a su semejanza con la piedra de la isla de su mismo nombre. Sin embargo, podemos decir que el verdadero padre del cemento Portland es Johnson.¹³ En 1845, este ingeniero observó que en el horno de Aspdin quedaban restos de nódulos sobrecocidos. Johnson realizó la molienda de estos restos y los calcinó a muy altas temperaturas produciendo un material denominado clinker, que después de fraguar daba lugar a un conglomerante mejor que el que había producido Aspdin años antes.

Ligado al contexto químico se encuentra el contexto histórico, ya que desde mediados del siglo XIX, y en mayor medida a partir del siglo XX, la necesidad de construir diversas obras de ingeniería tales como puentes, presas, puertos, etc., provocó la aparición de la industria del cemento y, por consiguiente, un intenso desarrollo del mismo. El cemento

es, en la actualidad, el material de construcción de mayor producción y consumo a nivel mundial (4200 y 4000 millones de toneladas respectivamente).¹⁴ Éste ha llegado a adquirir un alto grado de mejora en sus propiedades debido al desarrollo de nuevos tipos de cementos como por ejemplo: cementos con adiciones, cementos con aplicaciones especiales (cementos de aluminato de calcio, belíticos y resistentes a los sulfatos) y cementos ternarios (cementos sulfoaluminosos).

1.2.- FABRICACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

El cemento Portland se fabrica a partir de una mezcla, previamente molida, de caliza y arcilla, o de compuestos que contienen calcio, silicio, aluminio y hierro, en unas proporciones adecuadas. Esta mezcla se calienta en un horno a altas temperaturas (1500 °C) para que se produzca una fusión parcial de los materiales de partida, obteniéndose a la salida del mismo un producto sinterizado denominado clinker.

Las materias primas para la producción de clinker son, como se ha mencionado previamente, minerales que contienen mayoritariamente estos cuatro óxidos: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Desde un punto de vista mineralógico, las fases principales del clinker son: alita o silicato tricálcico (C_3S) en un 50-70 %, belita o β -silicato dicálcico ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) en un 5-25 %, aluminato tricálcico (C_3A) entre un 0-15 % y finalmente, un solución sólida de ferrito con una composición química comprendida entre el C_2F y el $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ que, frecuentemente, se aproxima al ferritoaluminato tetracálcico (C_4AF) y se encuentra en un 5-15 %. Además, al final del proceso se añade yeso o sulfato de calcio dihidratado en cantidades cercanas al 5 %, como regulador del fraguado, que molido junto al clinker constituyen el cemento.¹⁵

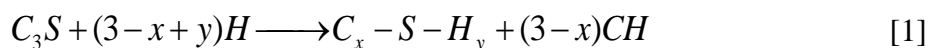
Desde un punto de vista macroscópico, la hidratación del cemento Portland a temperatura ambiente da lugar a un producto plástico y adherente que fragua tanto al aire como bajo el agua en unas horas, pero que va endureciéndose progresivamente durante varias semanas, meses e incluso años hasta que adquiere sus propiedades fundamentales: la resistencia y la durabilidad. Del mismo modo, si este proceso se observa desde una óptica microscópica, la hidratación de este material conlleva la formación de un conjunto de productos cristalinos minoritarios (etringita y portlandita) y un producto amorfo mayoritario, que es el responsable de las propiedades anteriormente citadas. Dicho compuesto es un silicato cálcico hidratado de composición

variable, que de acuerdo a la nomenclatura de la química del cemento se denomina gel C-S-H.^{4,16}

1.3.- HIDRATACIÓN DEL CEMENTO

El proceso de hidratación del cemento puede definirse como un conjunto de reacciones químicas entre las diferentes fases del clinker, el sulfato cálcico dihidratado y el agua, que conducen al fraguado y endurecimiento del mismo. Las fases del clinker presentan velocidades de hidratación diferentes y pueden ordenarse de mayor a menor de este modo: C₃A, C₄AF, C₃S y C₂S. Por este motivo, es oportuno estudiar las reacciones entre estas fases y el agua independientemente, para luego hacer una interpretación conjunta de las mismas.

Empezando por las fases más abundantes, la hidratación de la alita conduce a la formación de hidróxido de calcio (portlandita) y gel C-S-H, que es el producto responsable de las propiedades adherentes y resistentes del cemento. El gel C-S-H es un compuesto de naturaleza amorfa con una relación Ca/Si variable en un amplio rango, por lo que carece de una fórmula estequiométrica general y se designa por C-S-H.¹⁷ La hidratación del C₃S ocurre según la siguiente reacción:



La cinética de hidratación de este proceso se ha estudiado mediante calorimetría de conducción isoterma (Figura 1) distinguiéndose en el proceso cinco etapas fundamentales:¹⁸

- 1) **Preinducción**: El C₃S entra en contacto con el agua y se produce la disolución del mismo mediante el paso de iones Ca²⁺ y Si⁴⁺ a la disolución, originándose un notable desprendimiento de calor. La concentración de iones Ca²⁺ aumenta mientras que la de iones Si⁴⁺ alcanza un máximo y luego disminuye.
- 2) **Inducción**: La concentración de iones Ca²⁺ alcanza el nivel de saturación, por consiguiente, comienza la nucleación del gel C-S-H alrededor de los granos de C₃S anhidro y la precipitación de la portlandita. El desprendimiento de calor disminuye.

- 3) Aceleración: La concentración de iones Ca^{2+} disminuye, lo cual provoca que el C_3S continúe disolviéndose, produciéndose un nuevo aumento del calor desprendido. Además, tiene lugar el crecimiento de los cristales de portlandita.
- 4) Deceleración: Se produce un cambio en la etapa que controla el mecanismo de la reacción. En las etapas anteriores, el mecanismo que controlaba la velocidad de reacción era la disolución del C_3S , y ahora dicho mecanismo es la difusión de los iones Ca^{2+} y Si^{4+} a través de las capas de gel C-S-H que rodean los granos de C_3S .
- 5) Difusión: El gel C-S-H se condensa y densifica como consecuencia de la disminución del coeficiente de difusión de los iones Ca^{2+} y Si^{4+} . Asimismo, continúa el crecimiento de los cristales de portlandita.

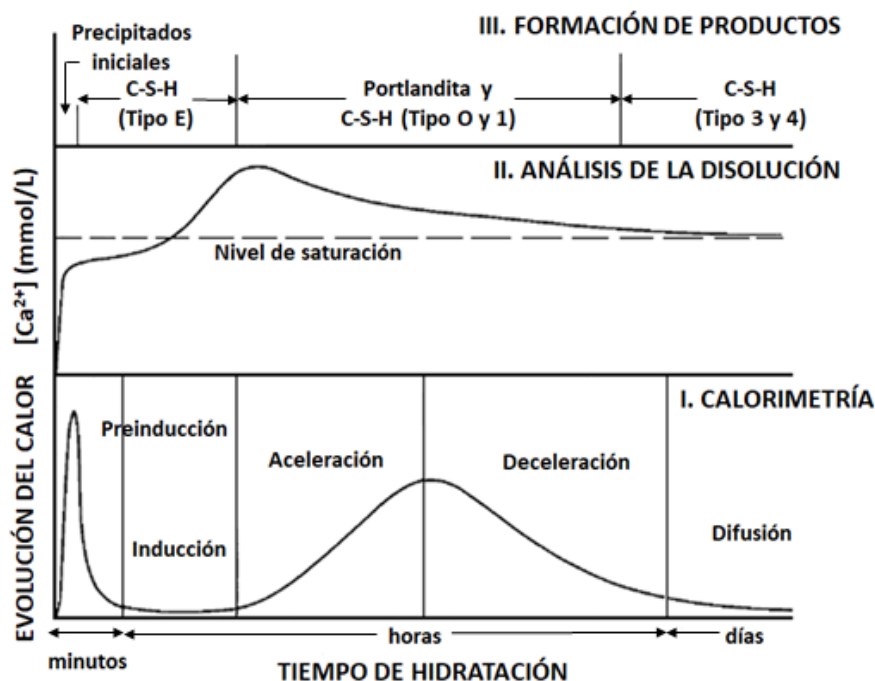
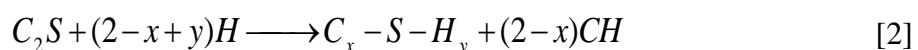


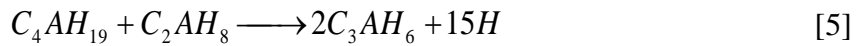
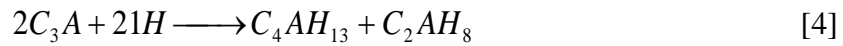
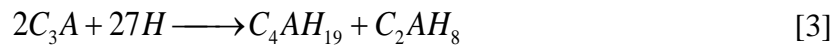
Figura 1. Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en la hidratación del C_3S en función del tiempo.¹⁶ I. Evolución del calor desprendido, II. Concentración de iones Ca^{2+} en la disolución y III. Productos de hidratación formados.

El proceso de hidratación de la belita genera los mismos productos de reacción que la alita, gel C-S-H y portlandita, según esta reacción:

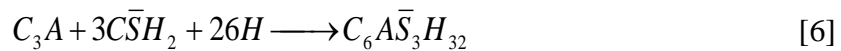


No obstante, existen dos diferencias fundamentales entre el proceso de hidratación del C₃S y del C₂S. En primer lugar, la hidratación de la alita se produce más rápidamente que la de la belita; mientras que en 10 días el 80 % de la alita se ha hidratado, se necesitan aproximadamente 100 días para llegar a esos mismos niveles de hidratación en el caso de la belita.¹⁵ En segundo lugar, la hidratación del C₃S produce un mayor desprendimiento de calor, asociado a una mayor formación de portlandita como puede verse en la estequiometría de las reacciones [1] y [2].

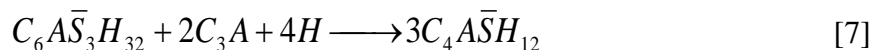
La hidratación del C₃A es un proceso extremadamente rápido y exotérmico que conlleva la formación de los siguientes compuestos cristalinos:¹⁹



La formación de estos aluminatos cálcicos hidratados provoca un endurecimiento muy rápido del cemento, denominado fraguado relámpago. Para evitar esto, se añade yeso al clinker para que reaccione con los aluminatos cálcicos y así, actúe como regulador del fraguado. El yeso reacciona con el C₃A generando un sulfoaluminato cálcico hidratado, llamado etringita, y no los otros compuestos anteriormente mencionados en las reacciones [3-5]:²⁰



La etringita se forma constantemente, y una vez que se agota la fuente de aniones sulfato, este compuesto reacciona con el C₃A que no había reaccionado previamente para formar una nueva fase denominada monosulfoaluminato cálcico hidratado:¹⁹

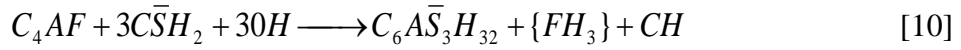
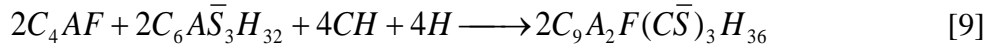
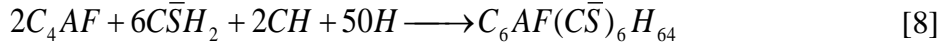


Existen algunas teorías acerca de cuál es la función del yeso como regulador del fraguado. Fundamentalmente, se considera que la etringita precipita alrededor del C₃A

formando una capa impermeable que obstaculiza la difusión de los iones SO_4^{2-} , OH^- y Ca^{2+} a través de la misma, y disminuye la velocidad de hidratación.^{21,22}

La etringita aúna un amplio grupo de fases que se denominan AFt y que presentan como fórmula general: $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]_2 \cdot X_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde X representa un anión con doble carga negativa (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}).²³ Del mismo modo, el monosulfoaluminato cálcico hidratado agrupa las fases AFm, las cuales presentan la siguiente fórmula: $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot X \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde X representa un anión con una carga negativa (Cl^- , OH^- , $[\text{AlSi}(\text{OH})_8]^-$) o la mitad de un anión con doble carga negativa (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}).²⁴

La reacción de hidratación del C_4AF acontece de un modo similar a la del C_3A , es decir, muy rápidamente y dando lugar a etringita y monosulfoaluminato cálcico hidratado.²⁵



Las reacciones [8] y [9] muestran la total incorporación del hierro en las fases AFt y AFm, mientras que las reacciones [10] y [11] indican la no incorporación del hierro a dichas fases. De este modo, podemos observar la formación de unos productos de reacción que contienen un exceso de hierro y están designados por $\{\text{FH}_3\}$, pero que no son ningún compuesto específico.²⁶ No obstante, no se sabe con total certeza la cantidad de hierro que entra a formar parte de dichas fases.

En el proceso de hidratación del cemento Portland, ocurren simultáneamente todas las reacciones de hidratación de las diferentes fases del clinker con agua y con yeso. Este proceso, al igual que la hidratación del C_3S se ha estudiado mediante calorimetría de conducción isoterma (Figura 2), y presenta las cinco etapas principales descritas en la hidratación del C_3S :¹⁸

1) Preinducción: El cemento entra en contacto con el agua inicialmente, e inmediatamente después tiene lugar el intercambio iónico entre el sólido y la fase

líquida. Las concentraciones de iones SO_4^{2-} , AlO_2^- y OH^- se incrementan, se desprende una gran cantidad de calor y se produce la formación de etringita.

2) Inducción: El desprendimiento de calor finaliza y tiene lugar la saturación de la disolución en iones Ca^{2+} , que consecuentemente produce la nucleación y precipitación de gel C-S-H y portlandita. Además, se forma una capa de este gel sobre las partículas de clinker que hace que disminuya la concentración de iones Ca^{2+} en la fase líquida.

3) Aceleración: La disminución de la concentración de iones Ca^{2+} en la disolución produce un aumento de la velocidad de disolución de la alita y, por lo tanto, una mayor precipitación de los productos de hidratación del C_3S .

4) Deceleración: Al igual que en la etapa de deceleración del proceso de hidratación del C_3S , aquí también se produce un cambio en la etapa que controla el mecanismo de la reacción. En las etapas anteriores, el mecanismo que controlaba la velocidad de reacción era la disolución del C_3S y ahora dicho mecanismo es la difusión de iones. En esta etapa también se produce la formación del monosulfoaluminato cálcico hidratado.

5) Difusión: Los productos de hidratación se condensan originando un sistema más denso y compacto como consecuencia de los procesos de difusión.

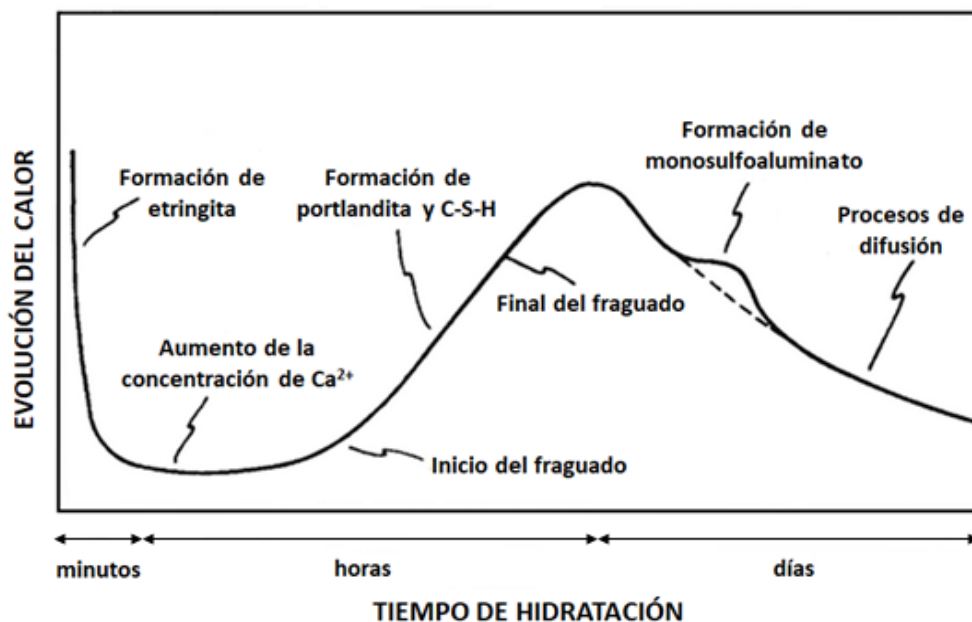


Figura 2. Representación esquemática del proceso de hidratación del cemento Portland.

Evolución del calor desprendido en función del tiempo.¹⁶

1.4.- GEL C-S-H

El gel C-S-H se origina en las pastas de cemento a través de las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos del clinker (alita y belita).²⁷ Estas reacciones pueden observarse en las ecuaciones químicas [1] y [2] anteriormente descritas. No obstante, la cinética de las reacciones de hidratación de los silicatos cálcicos del clinker es diferente, y así lo son los geles C-S-H que se originan en cada una de ellas. La hidratación de la belita produce un gel C-S-H diferente al que proviene de la hidratación de la alita en términos de la relación Ca/Si y del agua químicamente unida.²⁸ El gel C-S-H que se origina por hidratación del C₃S tiene una relación Ca/Si más elevada y consecuentemente, relaciones H₂O/Si más altas.^{29,30} Cabe destacar que la relación Ca/Si se modifica con el tiempo de hidratación, siendo inicialmente más elevada, y más baja a medida que aumenta el tiempo de hidratación.³¹⁻³³

En la bibliografía se establece que la relación Ca/Si de los geles C-S-H varía entre 0.6-2.3 en función de variables como el tiempo de hidratación, la presencia de adiciones, la temperatura, etc. También se observa que los geles más maduros, con mayor tiempo de hidratación, presentan menores concentraciones de calcio.³⁴ Con respecto a la presencia de adiciones, si éstas son puzolánicas, disminuyen la relación Ca/Si.³⁵ Cuando se añaden este tipo de adiciones, se produce la ruptura de los enlaces Si-O y Al-O de la puzolana por el ataque de los iones OH⁻ provenientes de la portlandita. A continuación, los iones silicato y aluminato, presentes en el medio, reaccionan entre sí y con los iones Ca²⁺ para, finalmente, formar los geles C-S-H y C-S(A)-H.

A lo largo de los años se han realizado diferentes clasificaciones de los silicatos cálcicos hidratados atendiendo fundamentalmente a su relación Ca/Si (Tabla 1). La primera clasificación fue establecida por Taylor^{36,37} en el año 1950. Este autor denominó CSH (I) a los silicatos cálcicos hidratados con una relación Ca/Si que oscilaba entre 0.8-1.3, y CSH (II) a aquéllos cuya relación Ca/Si variaba entre 1.5-2.0. En el año 1959, Kantro et al.³⁸ añadieron a esta clasificación la fase denominada hidrato (III), que era casi amorfa y se había observado en la reacción de hidratación del C₃S con agua en un molino de bolas. Posteriormente, se han empleado nombres colectivos tales como sustancia B,³⁹ material tobermorítico⁴⁰ o tobermorita G⁴¹ para designar a estos compuestos o mezclas de los mismos. Sin embargo, en la actualidad se desaconseja el uso de estos nombres y

se recomienda la utilización del término gel C-S-H para designar al producto mayoritario de la hidratación del cemento.

En el año 1998, Nonat y Lecoq⁴² realizaron una clasificación diferente subdividiendo la fase CSH (I) propuesta por Taylor en dos nuevas: α -C-S-H cuando la relación Ca/Si era menor que 1.0, y β -C-S-H cuando dicha relación oscilaba entre 1.0-1.5. De este modo, la fase CSH (II) propuesta por Taylor pasó a denominarse γ -C-S-H. Recientemente, a través de varios estudios de solubilidad, Haas y Nonat⁴³ han descrito estas tres fases, α , β , y γ -C-S-H, como $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}$, $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y $\text{Ca}_6(\text{HSi}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$ respectivamente.

Tabla 1. Clasificación de los diferentes tipos de gel C-S-H a lo largo de los años en función de la relación Ca/Si.

Taylor ^{36,37}	Kantro et al. ³⁸	Nonat y Lecoq ⁴²	Haas y Nonat ⁴³
CSH (I) $0.8 \leq \text{Ca/Si} \leq 1.3$	CSH (I) $0.8 \leq \text{Ca/Si} \leq 1.3$	α -C-S-H $\text{Ca/Si} < 1.0$	$\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}$ $\text{Ca/Si} < 1.0$
		β -C-S-H $1.0 \leq \text{Ca/Si} \leq 1.5$	$\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $1.0 \leq \text{Ca/Si} \leq 1.5$
CSH (II) $1.5 \leq \text{Ca/Si} \leq 2.0$	Hidrato (III) $\text{Ca/Si} = 1.5$	γ -C-S-H $\text{Ca/Si} > 1.5$	$\text{Ca}_6(\text{HSi}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$ $\text{Ca/Si} > 1.5$
	CSH (II) $1.5 < \text{Ca/Si} \leq 2.0$		

La existencia de una gran variedad de cementos comerciales hace que los geles C-S-H presentes en las pastas de cemento tengan una gran variabilidad en términos de composición, estructura y microestructura.³⁴ Todo esto unido al hecho de que el gel C-S-H presenta una naturaleza amorfa hace que su estructura no sea bien conocida.⁴⁴ De este modo, no es del todo correcto hablar del gel C-S-H, porque este compuesto no tiene una estructura y composición determinadas, sino que presenta un amplio rango de variación. Así, estrictamente, sería más adecuado hablar de los geles C-S-H aunque por simplicidad, siempre se habla en singular como el gel C-S-H.

1.5.- MODELOS DE GEL C-S-H

La naturaleza de las fases hidratadas del cemento se discutió inicialmente durante la reunión de la *Faraday Society* (actualmente I Congreso Internacional de la Química del Cemento) que tuvo lugar en Londres en el año 1918.^{45,46} En esta conferencia, varios

autores pusieron de manifiesto las teorías coloidal y de los cristaloides que intentaban explicar el proceso de endurecimiento del cemento y la naturaleza de las fases a las que daba lugar. La teoría coloidal fue defendida por Michaëlis⁸ y otros autores,^{47,48} que si bien diferían en algunos de sus argumentos, todos ellos consideraban, fundamentalmente, que la mezcla de cemento sólido adsorbía en su superficie un fluido gelatinoso de composición variable. Sin embargo, otros autores,^{46,49,50} entre los que se encontraba Le Châtelier,⁵¹ apoyaban la teoría de los cristaloides, y creían que la fase ligante era un silicato cálcico hidratado con estequiometría variable.

La estructura de este silicato cálcico hidratado se fue estudiando exhaustivamente desde antes de la presentación de su primer modelo estructural. Bernal et al.⁵² descubrieron, a través de difracción de rayos-X (XRD), que este compuesto era de naturaleza amorfa o de orden a corto alcance y, por consiguiente, difícil de caracterizar. De este modo, la baja cristalinidad de este compuesto hace que la XRD no sea el método más adecuado para llevar a cabo su caracterización, a no ser que se combine con otras técnicas como el análisis termogravimétrico (TGA).^{53,54}

El desarrollo científico y tecnológico hizo que poco a poco se pudiese estudiar con más profundidad este compuesto mediante la aplicación de nuevas técnicas como la microsonda electrónica (EMP), las microscopías electrónicas de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), las espectroscopías infrarroja (FTIR) y Raman, la cromatografía por permeación de gel (GPC) con trimetilsililación y la resonancia magnética nuclear (NMR).⁵⁵ Gradualmente, se fueron desarrollando diferentes modelos estructurales que intentaban explicar la estructura del silicato cálcico hidratado.

Cualquier modelo que se desarrolle para explicar la estructura de esta sustancia debe ser consistente con las observaciones experimentales que se han ido haciendo progresivamente a partir de las técnicas anteriormente mencionadas. Para que un modelo estructural del gel C-S-H sea adecuado, es necesario que posea, principalmente, estas características:

- a) Versatilidad a la hora de adquirir diferentes relaciones Ca/Si.
- b) Capacidad de desarrollar valores de longitud media de cadena (MCL) que se correspondan con los observados experimentalmente.
- c) Una estructura laminar y fibrosa.
- d) Capacidad de incorporar cationes extraños dentro de su estructura, principalmente Al^{3+} , Na^{+} y K^{+} .

El gel C-S-H puede presentar una amplia gama de relaciones Ca/Si debido a que su naturaleza puede afectarse por muchos factores tales como: la composición inicial del cemento, el tiempo de hidratación, la relación agua/sólido, el grado de hidratación, la temperatura de curado y la presencia de adiciones. Todos estos factores influyen en la variación, no sólo de su composición, sino también de su estructura y morfología.³⁴ Por ejemplo, está ampliamente asumido que la relación Ca/Si del gel C-S-H proveniente de la hidratación de la alita es de 1.75,⁵⁶⁻⁵⁹ aunque puede oscilar entre valores de 1.2-2.1 dentro de la misma pasta.^{33,34,60,61} Además, existen muestras de gel C-S-H con relaciones Ca/Si que varían entre 0.6-2.3; el primer valor del intervalo corresponde a cementos que contienen adiciones como cenizas volantes, humo de sílice, metacaolín o escorias granuladas de altos hornos, mientras que el valor más alto del intervalo ha sido encontrado en geles C-S-H procedentes de la hidratación de cemento Portland.³⁴

Las cadenas que conforman la estructura del gel C-S-H no son infinitas. Se ha observado empíricamente que éstas tienen una longitud determinada de 2, 5, 8..., en general siguen la regla del $(3n-1)$, donde n es un número entero.⁶²⁻⁶⁵ Experimentalmente, se han medido longitudes de cadena desde 2, para pastas jóvenes, hasta 5 para pastas maduras, e incluso mayores de 20 para cementos curados a elevadas temperaturas.⁶⁶

La mayoría de modelos estructurales que intentan explicar la estructura del gel C-S-H se basan en las estructuras de los minerales 1.4 nm tobermorita⁶⁷ y jenita,⁶⁸ debido a que éstos poseen una estructura en capas que se elongan en una determinada dirección produciendo una estructura fibrosa.⁵²

La estructura de la 1.4 nm tobermorita (Figura 3) se describe como cadenas infinitas de tetraedros de silicio [SiO₄] unidos por el vértice siguiendo un modelo *dreierkette*, es decir, repitiéndose en intervalos de tres tetraedros. En cada uno de estos grupos de tres tetraedros, dos de ellos, denominados pareados (P), comparten un oxígeno con la capa central de octaedros de calcio [CaO₆], mientras que el tercero, denominado puente (B), sirve de unión a dos tetraedros adyacentes, ya que no está unido a dicha capa central. Esta estructura de tetraedros de silicio junto con la capa central de octaedros de calcio no se encuentra unida directamente a otras estructuras de este tipo, sino que entre una y otra, existe una intercapa o espacio interlaminar ocupado por moléculas de agua e iones Ca²⁺.

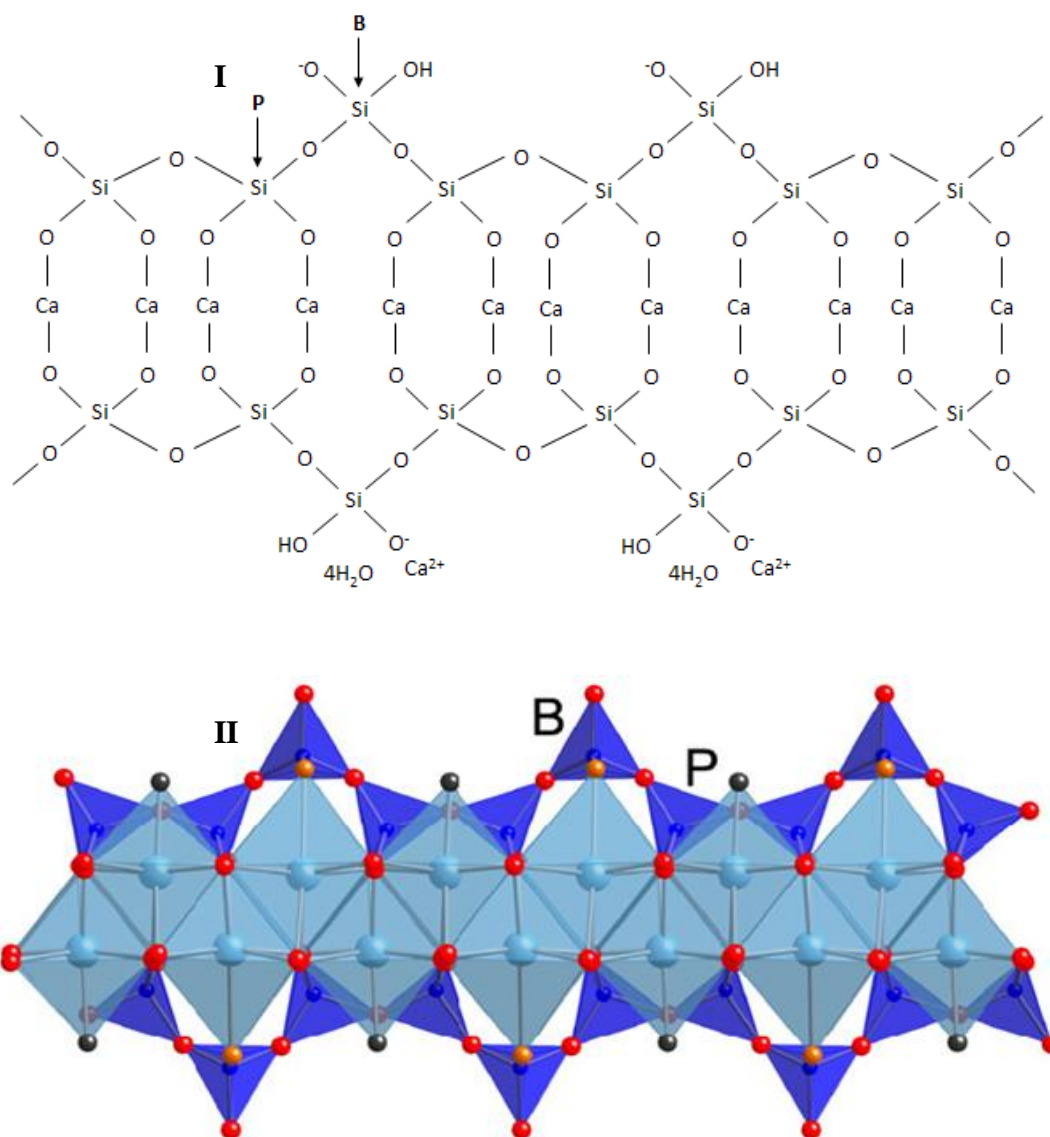


Figura 3. I. Representación esquemática y II. Representación espacial de la estructura de la 1.4 nm tobermorita donde se puede observar la disposición *dreierkette* (rojo-oxígeno, azul-octaedros [CaO₆] y azul oscuro-tetraedros [SiO₄]).⁵⁵

La estructura de la jenita (Figura 4) puede explicarse de un modo similar a la de la 1.4 nm tobermorita. La diferencia fundamental es que en este caso, la mitad de los átomos de oxígeno de la capa central están compartidos con las cadenas de tetraedros de silicio, mientras que la otra mitad está unido a grupos OH⁻.

El cemento posee otros iones, como el Al³⁺, que son susceptibles de incorporarse a la estructura del gel C-S-H.⁶⁹ De este modo, los modelos propuestos tienen que ser

consistentes cuando se produzca la sustitución de Si⁴⁺ por Al³⁺, la cual sólo se produce en los tetraedros puente o en el tetraedro central de un pentámero.⁷⁰⁻⁷⁴

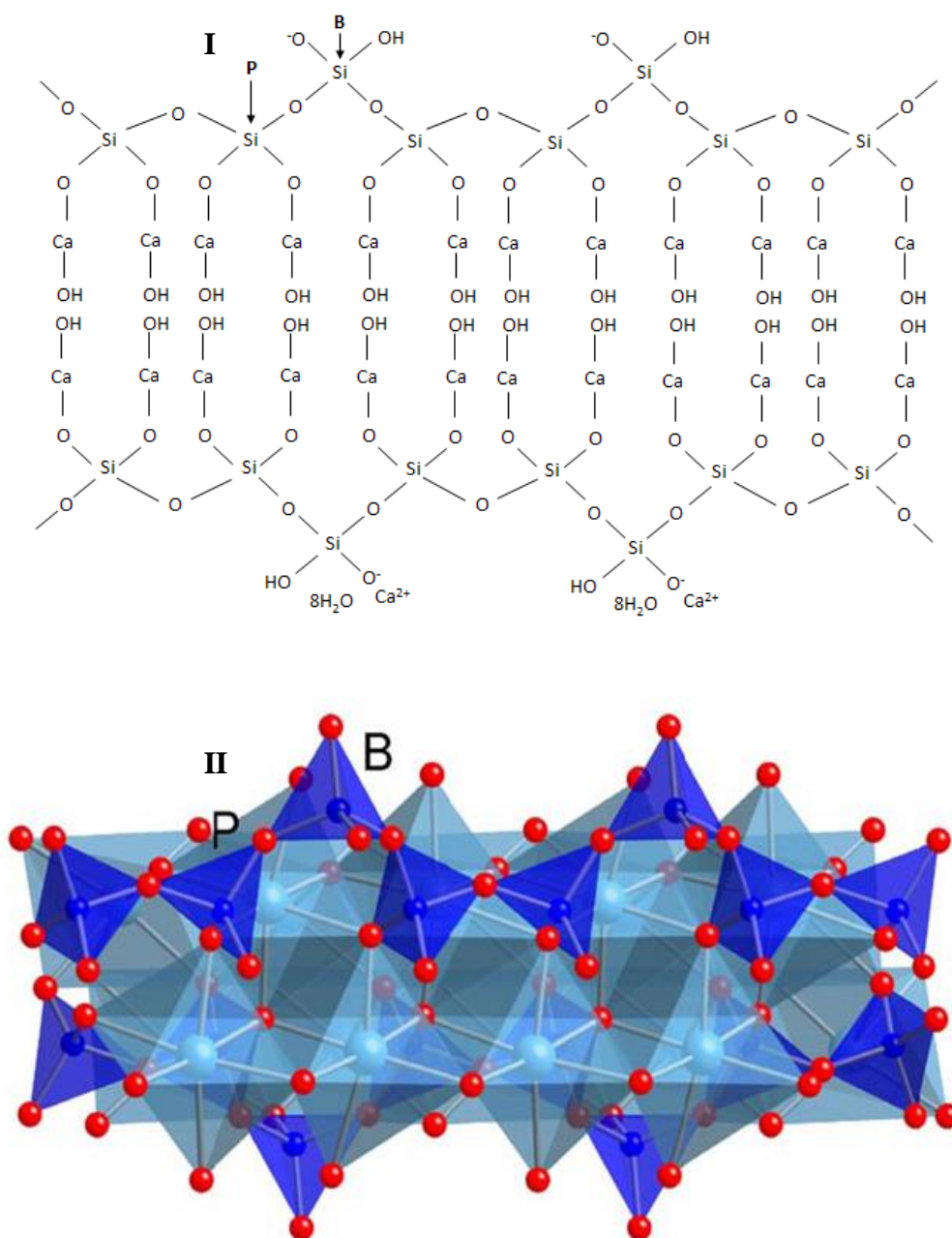


Figura 4. I. Representación esquemática y II. Representación espacial de la estructura de la jenita donde se puede observar la disposición *dreierkette* (rojo-oxígeno, azul-octaedros [CaO₆] y azul oscuro-tetraedros [SiO₄]).⁵⁵

Desde la conferencia *Faraday Society* en Londres en 1918, se fueron sucediendo diversos trabajos experimentales que tenían como objetivo el desarrollo de un modelo

estructural de las fases hidratadas del cemento. Los modelos que intentan explicar la estructura del gel C-S-H pueden agruparse, principalmente, en estas tres categorías:

a) Modelos cristalinos:

a1) Modelos con una estructura de cadenas infinitas.

a2) Modelos formados por monómeros, dímeros o aniones polisilicato.

a3) Modelos basados en la regla del $(3n-1)$.

b) Modelos coloidales.

c) Modelos computacionales.

A continuación, presentaremos las principales características de cada uno de estos modelos.

1.5.1.- Modelos cristalinos

1.5.1.1.- Cadenas infinitas

Los autores que se basan en modelos de cadenas infinitas para describir la estructura del gel C-S-H proponen una que es casi idéntica a la del mineral 1.4 nm tobermorita. Principalmente, existen dos modelos que se incluyen dentro de esta categoría:

- El primer modelo estructural basado en cadenas infinitas fue propuesto por Bernal et al.⁵² en el año 1952. Ellos llevaron a cabo la síntesis de dos compuestos denominados silicato cálcico hidratado (I) (CSH (I)) y silicato cálcico hidratado (II) (C₂SH (II)), que tenían baja y alta relación Ca/Si respectivamente.³⁶ A través de difracción de rayos X, determinaron que el CSH (I) mostraba una estructura en capas, las cuales se elongaban en una dirección determinada resultando en una estructura fibrosa muy similar a la del mineral 1.4 nm tobermorita, el cual fue descubierto en Irlanda del Norte, y cuya estructura fue descrita por Megaw y Kelsey.⁷⁵

- Entre los años 1960-1962, Kurczyk y Schwiete^{76,77} propusieron otro modelo estructural basado en cadenas infinitas. Los autores llevaron a cabo el estudio de los productos de hidratación de la alita y la belita a través de diversas técnicas (microscopía electrónica de transmisión con diagramas de difracción de electrones de área seleccionada (SAED), análisis térmico diferencial (DTA), difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja), y propusieron una estructura idéntica para los productos

obtenidos en ambos sistemas. Esta estructura era laminar y se basaba en la del mineral 1.4 nm tobermorita, con la particularidad de que entre las capas del mineral podían incluirse iones Ca^{2+} y OH^- , además de moléculas de agua. Los autores establecieron la siguiente fórmula estequiométrica para el silicato cálcico hidratado: $\text{Ca}[\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2][\text{Ca}(\text{OH})_2]_{5 \rightarrow 7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, la cual es consistente con los experimentos sobre solubilidad llevados a cabo por Kantro et al.⁷⁸ en el año 1962, en los cuales describían que entre las capas de tobermorita había incluidas capas de portlandita.

Estos modelos se encontraron invalidados debido a que la longitud de cadena establecida no concordaba con los hechos experimentales. Ambos modelos proponían una estructura de cadenas infinitas mientras que el gel C-S-H posee longitudes de cadena finitas.

1.5.1.2.- Monómeros, dímeros y aniones polisilicato

Algunos autores han propuesto modelos que involucran monómeros, dímeros o en general, aniones polisilicato, para explicar la estructura del gel C-S-H. Existen varios modelos que pueden englobarse en esta categoría, aunque no todos tienen la misma importancia y relevancia:

- Dos años después de publicar su primer modelo basado en cadenas infinitas de tetraedros de silicio, Bernal⁷⁹ desarrolló en el año 1954 otro modelo basado en una estructura de unidades monoméricas de aniones silicato. El autor explicaba que en la reacción de hidratación de la alita se originaban dos fases denominadas silicato cálcico hidratado (I) y silicato cálcico hidratado (II), las cuales incluían el monómero $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$. Así, propuso la siguiente fórmula estructural para el gel C-S-H: $\text{Ca}[\text{SiO}_2(\text{OH})_2][\text{Ca}(\text{OH})_2]_x[\text{H}_2\text{O}]_y$, donde x , y representan el número de unidades de portlandita y agua respectivamente. No obstante, este modelo se encontró inconsistente por dos motivos. En primer lugar, a pesar de que durante el periodo de inducción de la hidratación del C_3S sólo existen unidades monoméricas de aniones silicato, las longitudes medias de cadena cambian a medida que transcurre el proceso de hidratación, desarrollando valores de longitud $(3n-1)$. En segundo lugar y desde un punto físico, Bernal interpretó el proceso de retracción del cemento explicando que el

agua de la intercapa podía eliminarse mediante secado, y volver a entrar en los poros, hipótesis que fue probada errónea por Feldman y Sereda en el año 1966.⁸⁰

- Durante el año 1967, Shpynova et al.⁸¹ desarrollaron un modelo estructural que intentaba explicar la aparición de señales anómalas, en difracción de rayos X, correspondientes a la portlandita cuando se producía la hidratación del cemento. La fórmula estructural que propusieron partía de la fórmula triple del hidróxido de calcio: $\text{Ca}_3(\text{OH})_6$, que mediante la sustitución de cuatro unidades OH^- por una unidad SiO_4^{4-} , y la adicción de agua daba lugar a la siguiente fórmula estructural: $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Al igual que ocurría con el modelo anterior, éste tampoco explicaba la distribución de longitudes medias de cadena observadas experimentalmente para el gel C-S-H.

- Entre los años 1980 y 1987, Stade y Wieker⁸²⁻⁸⁸ publicaron un modelo estructural del gel C-S-H constituido por dímeros y aniones polisilicato. Este modelo se basaba directamente en el que habían propuesto Kurczyk y Schwiete^{76,77} veinte años antes, y proponían una estructura análoga a la del mineral 1.4 nm tobermorita, con la diferencia de que las cadenas no eran infinitas. Los autores plantearon que la estructura del gel C-S-H se construía a partir de poliedros CaO_x situados entre dos cadenas de silicatos.

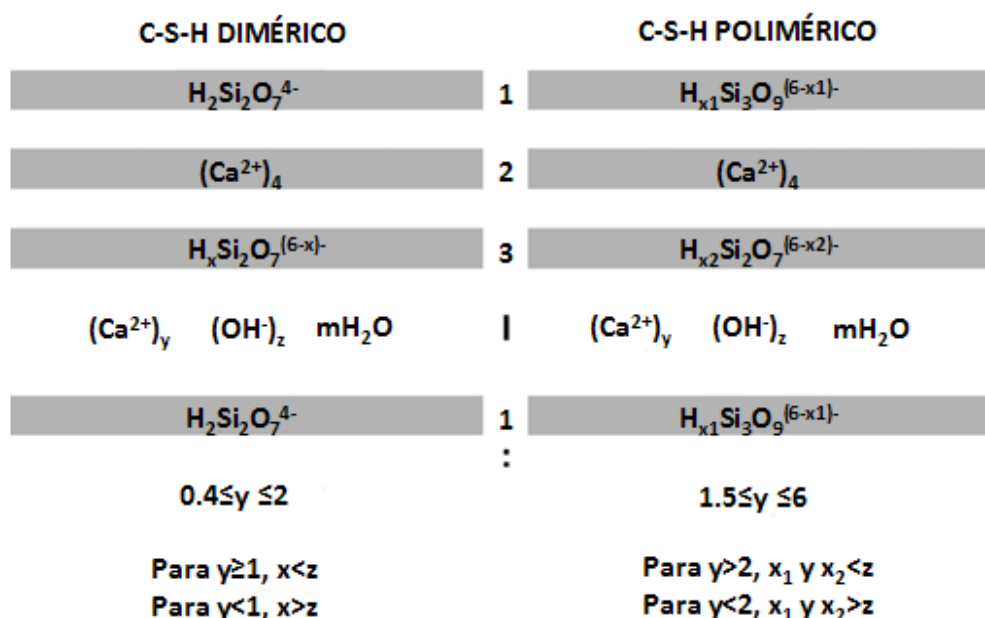


Figura 5. Representación esquemática del modelo estructural de Stade y Wieker mediante unidades diméricas (izquierda) y poliméricas (derecha).⁸³

Además, los autores añadieron que en los espacios interlaminares podían incluirse iones Ca^{2+} y OH^- , moléculas de agua y otros iones extraños.^{84,86,87,89} Stade y Wieker explicaban su modelo de dos formas diferentes, las cuales se basaban en las mismas hipótesis. Una describía al gel C-S-H mediante unidades puramente diméricas, mientras que el otro lo describía a partir de unidades diméricas y aniones polisilicato. Así, la fórmula estructural más sencilla para el gel C-S-H descrito por el modelo que sólo emplea dímeros es: $\text{Ca}_{4+y}(\text{OH})_z[(\text{H}_{1+x/2}\text{Si}_2\text{O}_7)]_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde x , y , z toman valores que oscilan entre ciertos límites (Figura 5).

- Glasser et al.⁹⁰ propusieron en el año 1987 un modelo estructural basado exclusivamente en unidades diméricas, el cual derivaba del que previamente habían desarrollado Stade y Wieker.⁸²⁻⁸⁸ Debido al tratamiento termodinámico del modelo propuesto, éste sólo era aplicable a geles C-S-H con una relación Ca/Si comprendida entre 1.0-1.4, aunque los autores consideraban que era igualmente aplicable a geles C-S-H jóvenes, es decir, de cortos tiempos de hidratación. Glasser et al. expresaron la dificultad que existía a la hora de escribir las ecuaciones de los equilibrios de formación y disolución del gel C-S-H, pero propusieron la siguiente fórmula estructural para el mismo: $\text{Ca}_x\text{H}_{6-2x}\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde x , z son variables que adquieren valores que oscilan entre ciertos límites y están vinculadas con la relación Ca/Si, pero no tienen el mismo significado que en el modelo de Stade y Wieker.

- Los estudios llevados a cabo por Grutzeck,^{91,92} dieron lugar en el año 1999 a un nuevo modelo estructural para el gel C-S-H basado en dos compuestos. Uno de ellos, de alta relación Ca/Si, se componía de sorosilicatos o unidades diméricas,⁹³ mientras que el otro, de relación Ca/Si baja, estaba compuesto por cadenas más largas de tipo 1.4 nm tobermorita. El autor proponía que el gel C-S-H que se formaba inicialmente presentaba una estructura de sorosilicatos, como sustentaban los experimentos de ²D NMR llevados a cabo por Rakiewicz et al.,⁹⁴ los cuales confirmaron que en el gel C-S-H recién formado, sólo existían dos tipos de enlaces en los que el deuterio estaba involucrado: $\text{Ca}(\text{OD})_2$ y D_2O . Asimismo, Grutzeck explicaba que algunas partes de la estructura dimérica del gel C-S-H, experimentaban con el tiempo un cambio a una estructura de cadenas más largas de tipo 1.4 nm tobermorita. El autor se basó en un trabajo previo llevado a cabo por Heidemann y Wieker⁴² en el cual, mediante experimentos de resonancia magnética nuclear de ¹H con giro al ángulo mágico (MAS-NMR),

determinaron la naturaleza de los protones unidos al gel C-S-H, y concluyeron que la fórmula estructural del mismo era: $\text{Ca}_x(\text{OH})_y[\text{SiO}_{3-3.5}]_z \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Grutzeck asumió que los sorosilicatos no contemplan en su estructura la inclusión de cadenas e intercaras, y con esta restricción realizó algunas modificaciones a la fórmula anterior para llegar a la que él propuso para su modelo: $\text{Ca}_4(\text{OH})_2[\text{SiO}_{3.5}]_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Los modelos basados en unidades de este tipo son incapaces de explicar la distribución de longitudes medias de cadena observadas experimentalmente en el gel C-S-H, y además algunos de ellos no contemplan la inclusión de iones extraños dentro de la estructura del mismo.

1.5.1.3.- Regla del (3n-1)

Los modelos basados en la regla del (3n-1) son los más precisos a la hora de describir la estructura del gel C-S-H. A continuación, se describen los modelos más importantes que se recogen dentro de esta categoría:

- En el año 1956, Taylor y Howinson⁹⁵ propusieron un modelo para describir la estructura del gel C-S-H, el cual se basaba en las fases previamente descritas por Bernal en sus dos modelos anteriores.^{52,79} Los autores realizaron algunas modificaciones sobre la estructura de la 1.4 nm tobermorita para que la relación Ca/Si pudiera ser más variable, y sugirieron dos formas de conseguirlo:

- a) Eliminación de tetraedros puente no unidos a la capa central. Debido a que cada tetraedro comparte dos de sus vértices con los tetraedros adyacentes, la alteración puede describirse como la eliminación de SiO_2 y una posible transferencia de hidrógeno a otras posiciones de la estructura.
- b) Reemplazo de átomos de hidrógeno. La sustitución de dos átomos de hidrógeno por uno de calcio, el cual ocupará una posición en la intercapa, posibilita la eliminación de SiO_2 .

En resumen, los autores sugirieron la sustitución de silicio, en forma de H_2SiO_2 , por calcio, consiguiendo que, de este modo, no hubiese una gran diferencia entre el peso de la celda unidad y la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ del mineral 1.4 nm tobermorita y del gel C-S-H. Hasta este momento, el modelo de Taylor y Howinson era el que mejor explicaba la estructura del gel C-S-H, ya que establecía para este compuesto una estructura

dreierkette, la cual adicionalmente, obedecía la regla del $(3n-1)$, es decir, las cadenas de tetraedros no eran infinitas, sino que formaban dímeros ($n=1$), pentámeros ($n=2$), octámeros ($n=3$), etc.

- El modelo de Taylor y Howinson⁹⁵ fue el germen inicial a partir del cual se desarrollaron los modelos de Kurczyk y Schwiete,^{76,77} y de Shpynova et al.⁸¹ Del mismo modo, también fue la base en la cual se apoyó posteriormente Taylor para proponer su nuevo modelo estructural en el año 1986.⁹⁶ Este último modelo está basado en capas tipo 1.4 nm tobermorita entremezcladas con capas tipo jenita.

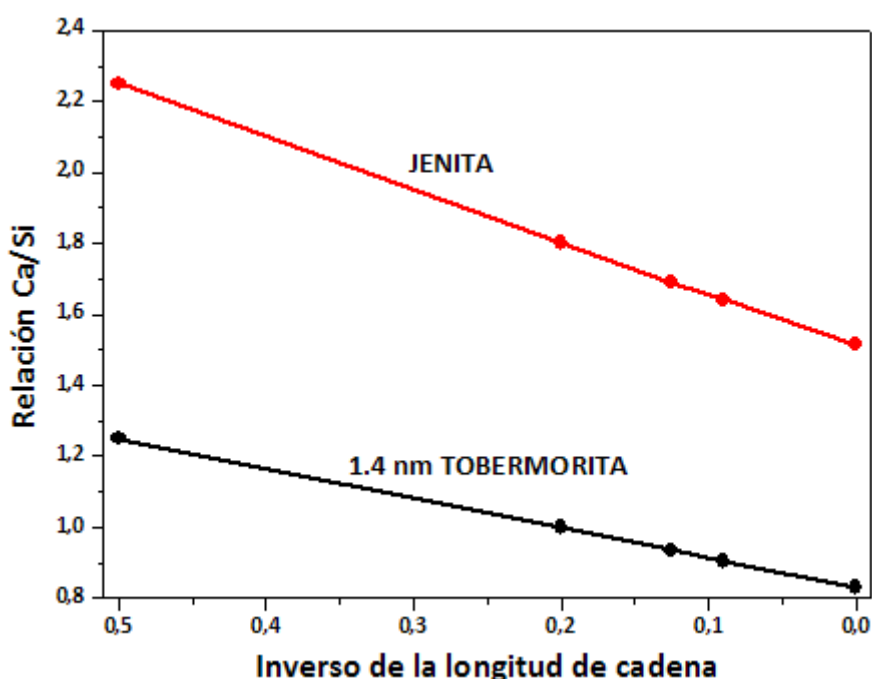


Figura 6. Representación gráfica de la relación Ca/Si calculada frente al inverso de la longitud de cadena para las estructuras de 1.4 nm tobermorita y jenita modificadas mediante la eliminación de tetraedros puente.⁹⁵

Taylor asumió que cada tetraedro puente lleva enlazado un solo átomo de hidrógeno, y que cuando este tipo de tetraedros son omitidos, solamente uno de los extremos rotos de la cadena permanece unido a un átomo de hidrógeno. De este modo la carga permanece inalterada y la eliminación de un tetraedro puente no lleva asociada la necesidad de variar la cantidad de calcio que se encuentra localizado en la intercapa. No obstante, el autor expresó que no existía ninguna evidencia directa para justificar aquel

comportamiento, aunque la estructura química y la composición eran razonables y conducían a resultados que concordaban con los datos experimentales. Asimismo, Taylor comprobó mediante experimentos de difracción de rayos X y análisis termogravimétrico que la estructura del gel C-S-H estaba formada por cadenas finitas que contenían 2, 5, 8..., en general, $(3n-1)$ tetraedros de silicio (Figura 6). Este hecho era consistente con la estructura de aniones silicato que había sido observada en los productos de hidratación de la alita y de pastas de cemento Portland.^{97,98} Además, el autor calculó las diferentes relaciones Ca/Si para dímeros, pentámeros, octámeros, etc., de 1.4 nm tobermorita y jenita fijando su grado de protonación (Tabla 2).

Tabla 2. Relación Ca/Si calculada para las unidades estructurales según el modelo de Taylor.⁹⁶ Los términos T y J simbolizan 1.4 nm tobermorita y jenita respectivamente.⁹⁹

Término	Relación Ca/Si	Longitud de cadena
J2	2.25	2
J5	1.80	5
J8	1.69	8
J11	1.64	11
J ∞	1.50	∞
T2	1.25	2
T5	1.00	5
T8	0.94	8
T11	0.91	11
T ∞	0.83	∞

Taylor propuso que la relación Ca/Si de un gel C-S-H en pastas jóvenes se obtiene mezclando dímeros de 1.4 nm tobermorita y jenita, mientras que para pastas maduras, la relación Ca/Si de ese gel C-S-H se obtiene por mezcla de polímeros mayores (pentámeros y octámeros) y en menor medida de dímeros.^{100,101}

- Uno de los modelos que mejor explica la estructura del gel C-S-H, es el modelo que establecieron Richardson y Groves^{99,102} (R-G) entre los años 1992 y 1993 a partir de resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y microscopía electrónica de transmisión. Este modelo se basa en una estructura en capas extremadamente desordenada, constituida por cadenas finitas de tetraedros de silicio de longitud $(3n-1)$ interestratificadas con capas de una disolución sólida de portlandita. De este modo, los autores consiguieron, no sólo hacer variable el número de hidroxilos

unidos a los átomos de silicio, sino también la cantidad de portlandita; asimismo, y basándose en trabajos previos,^{103,104} establecieron la siguiente fórmula estructural para el gel C-S-H: $\text{Ca}_x\text{H}_{6n-2x}\text{Si}_{3n-1}\text{O}_{9n-2}\cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde n representa la longitud de la cadena de silicatos, x la cantidad de calcio requerida para el balance de carga de la cadena de silicatos, z la cantidad de portlandita y m la cantidad de moléculas de agua unidas pero no como grupos hidroxilo.

En este punto, se puede observar que el modelo de Richardson y Groves está relacionado con algunos modelos propuestos anteriormente. De este modo, el modelo de Glasser et al.⁹⁰ es un caso particular para geles C-S-H de cadena dimérica ($n=1$) y el modelo propuesto por Taylor⁹⁶ en el año 1986 es un caso específico del modelo de Richardson y Groves cuando $x=2.5n$, ya que la cantidad de calcio no varía con la omisión de los tetraedros puente.

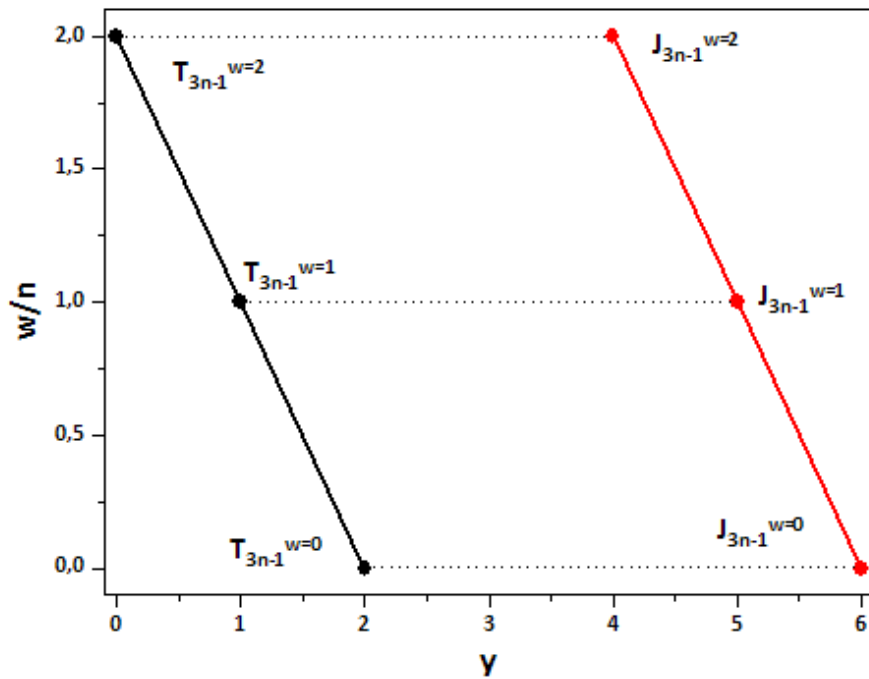


Figura 7. Representación gráfica del grado de protonación en función de la cantidad de calcio que compensa la carga para el mantenimiento de la neutralidad y de la estructura en capas. Los términos T y J simbolizan 1.4 nm tobermorita y jenita respectivamente.⁵⁵

El modelo propuesto tiene una máxima versatilidad en el grado de protonación de las cadenas de silicatos, ya que las fórmulas de la 1.4 nm tobermorita y de la jenita pueden deducirse a partir de la fórmula inicial teniendo en cuenta que $z=0$ y $z=2n$

respectivamente: $T_{3n-1} = Ca_{2.5n}H_nSi_{(3n-1)}O_{(9n-2)} \cdot mH_2O$ y $J_{3n-1} = Ca_{2.5n}H_nSi_{(3n-1)}O_{(9n-2)} \cdot 2nCa(OH)_2 \cdot mH_2O$.

A partir de estas ecuaciones se puede reescribir la ecuación general de este modelo teniendo en cuenta el grado de protonación de las cadenas de silicatos, como: $\{Ca_{2n}H_wSi_{3n-1}O_{9n-2}\}(OH)_{w+n(y-2)} \cdot Ca_{ny/2} \cdot mH_2O$, donde n representa la longitud de la cadena de silicatos, w el número de grupos silanoles, w/n el grado de protonación e y la cantidad de calcio que compensa la carga de la cadena de silicatos o está presente como portlandita (Figura 7). Al igual que antes, la ecuación del modelo de Taylor de 1986, puede deducirse a partir de esta fórmula cuando el grado de protonación $w/n=1$.

El gel C-S-H puede incorporar o tener entremezcladas capas de fases AFm y de hidróxidos de calcio y de magnesio entre otros elementos, como se ha podido comprobar mediante XRD. No obstante el principal ión que puede incorporarse a su estructura es el Al^{3+} , y el modelo de Richardson y Groves¹⁰² es capaz de explicar la incorporación de iones extraños a la estructura del gel C-S-H. A través de experimentos de ^{29}Si y ^{27}Al MAS-NMR se estudió la coordinación de los átomos de aluminio en la estructura del gel C-S-H, llegando a la conclusión de que podían ocupar posiciones tetraédricas y octaédricas. Sin embargo, se estableció que los átomos de aluminio sólo podían reemplazar átomos de silicio que ocuparan la posición de los tetraedros puente, para que no se produjera una desviación de la regla del $(3n-1)$ (Figura 8). De este modo, los autores establecieron la siguiente fórmula estructural para el gel C-S-H con sustituciones de otros iones: $\{Ca_{2n}H_w(Si_{1-a}R_a^{[4]})_{3n-1}O_{9n-2}\}I_{(a/c)(3n-1)}^{c+}(OH)_{w+n(y-2)} \cdot Ca_{ny/2} \cdot mH_2O$, donde $R_a^{[4]}$ es un catión trivalente en coordinación tetraédrica (principalmente Al^{3+}) e I^{c+} es un catión de la intercapa (principalmente Na^+ o Ca^{2+}).

El mismo año que Richardson y Groves publicaron su modelo estructural, Taylor reformuló¹⁰⁵ el que él había presentado en el año 1986 para añadir las aportaciones sobre el grado de protonación y la incorporación de iones extraños que habían hecho los dos autores. De este modo, las fórmulas estructurales para el gel C-S-H sin y con sustituciones de iones extraños son las siguientes: $Ca_4[(Si_{6-\Delta}\square_{\Delta}O_{18-2\Delta})H_{2p}Ca_{2-p}]_q \cdot (OH)_{8(1-q)} \cdot mH_2O$ y $Ca_4[(Si_{6-A-\Delta}R_{A-\Delta}\square_{\Delta}O_{18-2\Delta})H_{2p}(Ca,K_2,Na_2)_{2-p+A/2}]_q \cdot (OH)_{8(1-q)} \cdot mH_2O$, donde \square representa una vacante tetraédrica, R es un catión trivalente y p el número de grupos silanoles cada tres sitios tetraédricos.

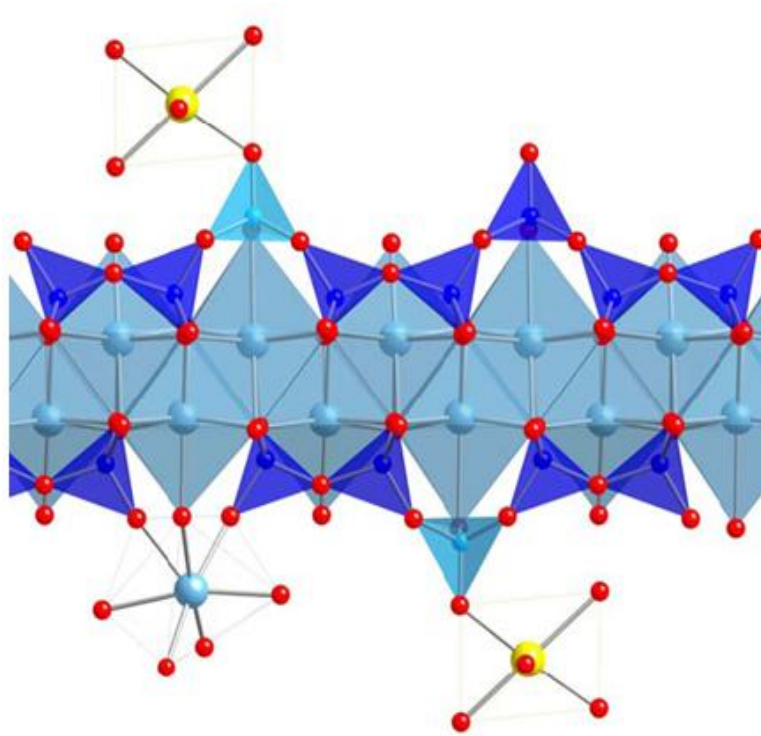


Figura 8. Representación espacial de la estructura del gel C-S-H en el que se han producido sustituciones de átomos de aluminio en los tetraedros puente (rojo-oxígeno, azul-octaedros [CaO₆], azul oscuro-tetraedros [SiO₄], azul cian-tetraedros [AlO₄] y amarillo-sodio).⁵⁵

- Durante la década de los noventa, se produjo un estudio significativamente amplio de fases sintéticas del gel C-S-H. En el año 1996, Cong y Kirkpatrick¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ (C-K) propusieron un modelo estructural para el gel C-S-H basado en una estructura en capas tipo 1.4 nm tobermorita, pero mucho más desordenada y que contenía una mayor cantidad de defectos. Los autores sugirieron que dichas capas podían ser de dos tipos diferentes: unas eran casi perfectas pero sin algunos tetraedros puente, lo que resultaba en desorden y despolimerización, mientras que las otras eran muy desordenadas, contenían mayoritariamente dímeros, y algunos tetraedros podrían estar inclinados, rotados e incluso desplazados del plano de octaedros de calcio (Figura 9). Los dos tipos de capas podían fusionarse o darse a la vez en la misma capa. Además, diferentes tipos de capas se podían apilar juntas, o estar presentes en partes separadas de la misma muestra. Todo esto conllevaba un aumento de la diversidad observada en diferentes muestras de gel C-S-H. Los autores basaron su modelo en diversos experimentos de difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear de ²⁹Si y ¹⁷O con giro al ángulo

mágico, y las ecuaciones que usaron para describir la relación entre la estructura y la composición del gel C-S-H en su modelo eran:

$$Ca/Si = \frac{r}{1 - \frac{m}{3}} \quad [12]$$

$$MCL = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{2}{\frac{3}{m} - 1} \quad [13]$$

En las ecuaciones [12] y [13], r representa la relación Ca/Si inicial y m la cantidad de tetraedros puente eliminados.

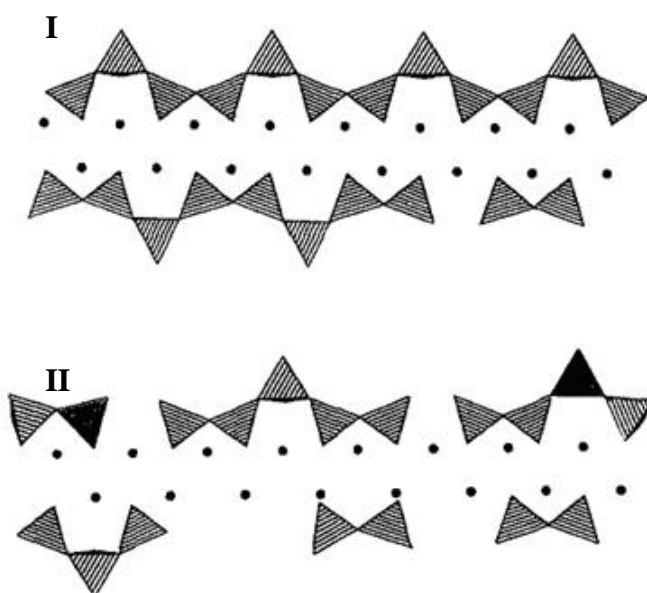


Figura 9. Representación esquemática del modelo estructural de Cong y Kirkpatrick.¹⁰⁷

I. Estructura casi perfecta de la 1.4 nm tobermorita y II. Estructura donde pueden observarse tetraedros rotados y desplazados de su posición.

Los límites de las variables del modelo de Richardson y Groves^{99,102} equivalen a los defectos propuestos por Cong y Kirkpatrick; este es el nexo de unión entre ambos modelos (Tabla 3). De este modo, Cong y Kirkpatrick establecen que los iones Ca^{2+} son los que contrarrestan la carga de los grupos silanoles a los que les falta un protón, formando enlaces -Si-O-Ca.

Tabla 3. Correspondencia entre los modelos de Cong y Kirkpatrick (C-K) y Richardson y Groves (R-G) dependiendo de la cantidad de calcio y los enlaces a los que da lugar en diferentes ejemplos. El término NBO representa oxígenos que no actúan como puente.

Cantidad de Ca ²⁺	Modelo C-K ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸	Modelo R-G ^{99,102}	Enlaces formados
Deficiente	$2Ca/Si - NBO < 0$	$y < 2 \quad w/n > 0$	-Si-OH
Suficiente	$2Ca/Si - NBO = 0$	$y = 2 \quad w/n = 0$	-Si-O-Ca
Excedente	$2Ca/Si - NBO > 0$	$y > 2 \quad w/n > 0$	-Ca-OH

- Nonat y Lecoq propusieron otro modelo en el año 1998 basado en la estructura del mineral 1.4 nm tobermorita.⁴² No obstante, los autores explicaron la necesidad de eliminar tetraedros puente para respetar la regla del (3n-1), y establecieron dos hipótesis bien diferenciadas.

La primera hipótesis se corresponde con una estructura tipo 1.4 nm tobermorita de la cual se han eliminado algunos tetraedros puente ($y=2$ y $w/n=0$),⁹⁶ mientras que la segunda conlleva el reemplazo de algunos tetraedros puente por iones Ca²⁺ y OH⁻ en la intercapa. Cabe destacar, que esta segunda hipótesis es muy similar a los modelos de Kurczyk y Schwiete,^{76,77} y de Stade y Wieker.⁸²⁻⁸⁸ Sin embargo, la diferencia de este modelo con el resto radica que los enlaces -Si-O-Ca-OH, involucran a los átomos de calcio de la intercapa y no del plano de octaedros de calcio. Nonat y Lecoq afirmaron que aunque el modelo podía explicar la variación de la relación Ca/Si con las propiedades que éste presenta en disolución, no era lo suficientemente preciso para describir la estructura cristalina de las nanopartículas del gel C-S-H.

- Durante el año 2004, se presentó un nuevo modelo estructural. Éste fue desarrollado por Chen et al.¹⁰⁹ y se basaba en experimentos de difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear de ²⁹Si con giro al ángulo mágico y estudios de solubilidad. El modelo explicaba que la estructura del gel C-S-H se podía describir como una estructura tipo 1.4 nm tobermorita, jenita o como una combinación de ambas ($y=2$ y $w/n=0$), todas ellas con una gran cantidad de defectos. Los autores discutieron dos formas diferentes que permitían variar la relación Ca/Si del gel C-S-H, una de ellas mediante la formación de enlaces -Ca-OH, y otra mediante la pérdida de protones de los grupos silanol. No obstante, aunque el modelo era consistente con los datos experimentales, sus

argumentos no fueron significativamente diferentes de los propuestos por Richardson y Groves.^{99,102}

- Recientemente, Grangeon et al.,¹¹⁰⁻¹¹² basándose en experimentos de resonancia magnético nuclear de ^{29}Si y difracción de rayos X, han propuesto un modelo estructural del gel C-S-H que evoluciona en función de la relación Ca/Si del mismo (Figura 10).

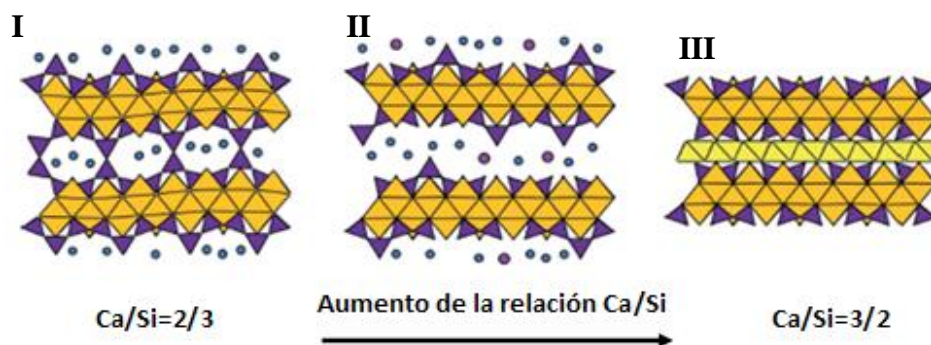


Figura 10. Representación esquemática del modelo estructural de Grangeon et al.¹¹¹ I. Estructura tipo 1.4 nm tobermorita para una relación Ca/Si baja, II. Despolimerización de la estructura y omisión de tetraedros puente y III. Unión de las capas mediante la formación de portlandita nanocristalina para altas relaciones Ca/Si (círculo azul-agua, círculo morado-iones Ca^{2+} , amarillo oscuro-octaedros $[\text{CaO}_6]$, morado-tetraedros $[\text{SiO}_4]$ y amarillo-portlandita).

Cuando la relación Ca/Si es baja, el gel C-S-H se puede describir como una estructura tipo 1.4 nm tobermorita nanocristalina y *turbostratic* (palabra inglesa que se utiliza para describir una estructura cristalina en la que sus planos basales han perdido el alineamiento). Al aumentar la relación Ca/Si se produce la despolimerización de la estructura mediante la omisión de algunos tetraedros puente. Este hecho produce un debilitamiento de las uniones entre capas, lo cual provoca un aumento de la distancia entre ellas. Además, se produce la creación de defectos de apilamiento, que genera como consecuencia un cambio en el ángulo Si-O-Si.^{107,113} Un nuevo aumento de la relación Ca/Si conlleva la incorporación progresiva de Ca^{2+} en la intercapa, hecho que provoca una disminución de la distancia entre capas hasta llegar a unir las. Esta conexión se produce mediante la unión de las esferas de coordinación de los iones Ca^{2+} , que forman una capa que presenta muchas similitudes con la portlandita nanocristalina.¹¹⁴⁻

¹¹⁸ Aunque este modelo tiene muchas semejanzas con el de Richardson y Groves,^{99,102} estos autores consideran un cierto orden estructural, mientras que Grangeon et al., asumen desalineamiento en el plano basal.

1.5.2.- Modelos coloidales

Los modelos coloidales intentan explicar la estructura del gel C-S-H desde otro punto de vista. Su objetivo es proponer un modelo que esté en consonancia con varias propiedades del gel C-S-H tales como la densidad, la porosidad y la superficie específica, y que se relacione con la microestructura del mismo. A continuación se recogen algunos de estos modelos:

- Powers y Brownyard estaban trabajando en el desarrollo de un modelo en el año 1934 cuando estalló la Segunda Guerra Mundial y tuvieron que interrumpir su trabajo. No fue hasta los años 1946 y 1947, cuando publicaron el primer modelo coloidal sobre las pastas de cemento hidratadas, el denominado modelo Powers-Brownyard (P-B).¹¹⁹ Teniendo como objeto de estudio las fases hidratadas del cemento, establecieron los siguientes objetivos:

- a) Proveer de una base a los mecanismos de contracción y expansión.
- b) Determinar el área superficial de la fase sólida y el tamaño de los poros.
- c) Distinguir entre los diferentes tipos de agua.

Los autores, basándose en experimentos de isotermas de vapor de agua y diversos métodos de secado, sugirieron que los productos de hidratación del cemento eran dos: un producto minoritario y cristalino, que era la portlandita, y otro mayoritario y amorfo que cubría al primero y se denominaba gel C-S-H. Además, distinguieron tres tipos diferentes de agua: agua capilar que no había reaccionado, agua físicamente adsorbida contenida en los poros y agua de intercapa que estaba químicamente unida y formaba parte de los productos de hidratación (Figura 11). No obstante, los autores no pudieron determinar el tamaño de las partículas del gel debido a que los microscopios ópticos de la época no contaban con tanta resolución, lo cual era una limitación para el modelo ya que no se podía determinar el tamaño de las partículas del gel directamente. Otra limitación de este modelo es que es incapaz de explicar la irreversibilidad de las isotermas de adsorción de vapor de agua. La consecuencia fundamental de estos

inconvenientes fue que impidieron explicar la naturaleza de los enlaces que están presentes en las pastas de cemento hidratadas debido a la extremadamente imprecisa determinación del tamaño de los poros y el área superficial en las mismas.

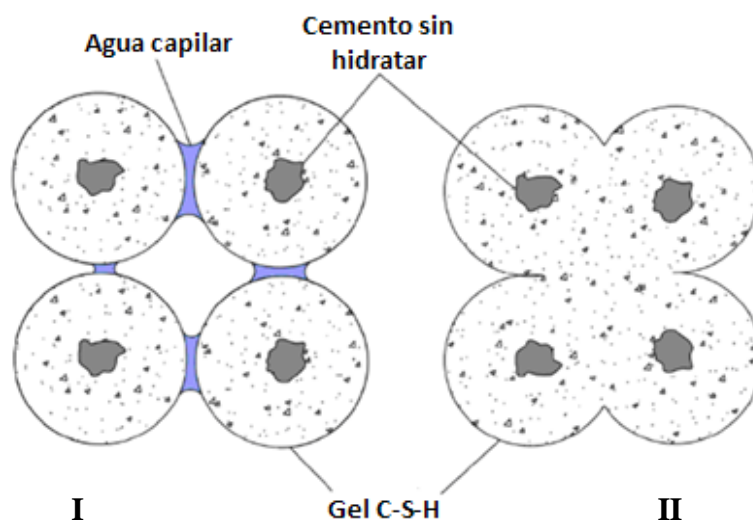


Figura 11. Representación esquemática del modelo P-B donde el gel C-S-H se refleja como una esfera en la que queda una parte de cemento sin reaccionar.¹¹⁹ I. Sistema no saturado en el que se observa el agua capilar que rodea las partículas y II. Sistema saturado en el que casi no queda agua capilar y las esferas están parcialmente unidas.

El modelo P-B establece que en cualquier momento del proceso de hidratación, la alita y la belita siempre tienen el mismo grado de hidratación, lo cual se demostró como incorrecto en el año 1960 gracias a los trabajos de micrografía electrónica de Copeland y Schulz,¹²⁰ los de difracción de rayos X de Kantro et al.⁷⁸ y estudios sobre la hidratación de los diferentes componentes del clinker.¹⁵ Finalmente, los estudios de Soroka,¹²¹ publicados en el año 1979, revelaron que los principales componentes del cemento Portland (alita y belita) difieren en su grado de hidratación en la etapa temprana de hidratación, pero no a largos tiempos porque la etapa que controla el mecanismo de reacción es la difusión. De este modo, cabe destacar que durante la hidratación del cemento Portland se formarán geles C-S-H con diferentes características morfológicas y composicionales no sólo entre diferentes tipos de cemento, sino también en la misma pasta.¹²²

- Entre los años 1962 y 1967, Brunauer et al.¹²³⁻¹²⁵ propusieron un modelo que tenía características de los coloidales y de los estructurales. Los autores realizaron experimentos de porosimetría y de isothermas de adsorción de vapor de agua, gracias a los cuales pudieron desarrollar un modelo en el que tomaban el gel C-S-H descrito en el modelo P-B, pero éste se apilaba en dos o tres capas formando una estructura fibrilar con una alta área superficial, que era muy similar al mineral 1.4 nm tobermorita y que tenía poros micrométricos de dimensiones no definidas.¹²⁶ Brunauer et al. explicaron que la estructura del gel colapsaba cuando éste se secaba, haciendo que el agua no pudiera reintroducirse entre las capas. No obstante, las investigaciones posteriores de varios autores,¹²⁷⁻¹²⁹ basadas en isothermas de adsorción de vapor de agua, nitrógeno y helio, demostraron no sólo que este argumento era incorrecto sino que además no proporcionaba ninguna información acerca de la disposición de los poros en la estructura del gel C-S-H.

- Feldman y Sereda^{80,130-133} propusieron un modelo denominado modelo Feldman-Sereda (F-S) entre los años 1966 y 1970, basado en diversos experimentos de isothermas de adsorción con helio, metanol y nitrógeno, para realizar medidas de porosimetría y densidad del gel C-S-H.

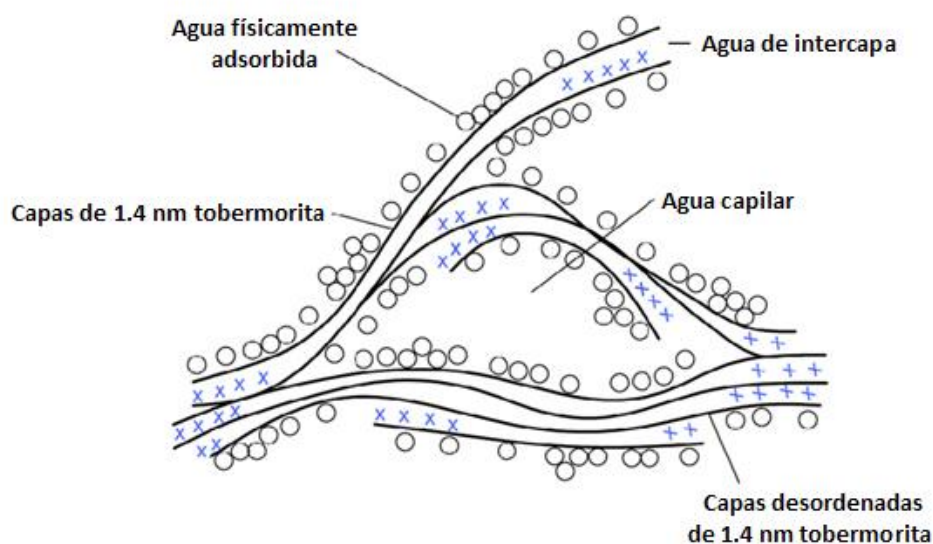


Figura 12. Representación esquemática del modelo F-S donde se observan las capas tipo 1.4 nm tobermorita y los diferentes tipos de agua en la estructura del gel C-S-H.⁸⁰

Los resultados que obtuvieron demostraron la dependencia existente entre las propiedades mecánicas de la pasta de cemento endurecida y las características de transporte del agua en sus diferentes formas dentro de dicha pasta. Los autores sugirieron que cuando el gel colapsa, el agua no puede volver a entrar en los poros.^{128,129} No obstante, la agresividad de las condiciones de secado ha sido criticada por algunos autores debido a que causa la pérdida parcial de agua de la estructura del gel C-S-H.^{134,135} El modelo F-S describía que las moléculas de agua de la intercapa del gel C-S-H formaban parte de la estructura de este compuesto y por lo tanto, su posible eliminación afectaría a sus propiedades mecánicas (Figura 12). Además, atribuían como válida para las medidas de área superficial sólo la superficie externa del material.

En el año 1977, Daimon et al.¹²⁹ investigaron la naturaleza de los poros del gel C-S-H a través de isothermas de adsorción de nitrógeno y vapor de agua. Estos autores establecieron que el tamaño de los poros era más pequeño que el que se había medido anteriormente, ya que el gel formado podía ser encapsulado por la portlandita y hacer que el adsorbato tuviera más difícil alcanzar todos los poros del material. Sugirieron que se podrían obtener resultados más precisos recurriendo a tratamientos de extracción de la portlandita.

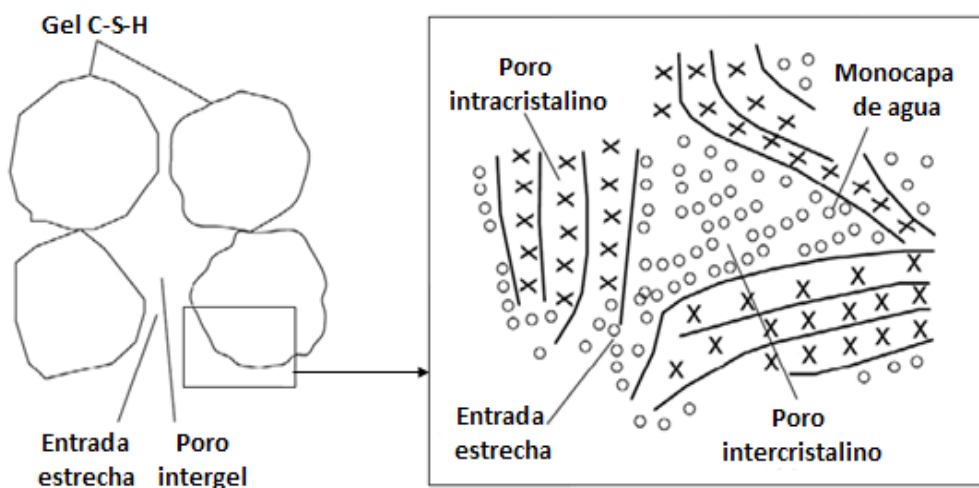


Figura 13. Representación esquemática del modelo F-S con las aportaciones de Daimon et al.¹²⁹ donde se observan las capas tipo 1.4 nm tobermorita, los tipos de agua y los diferentes tipos de poros presentes en la estructura del gel C-S-H.

De este modo, ellos midieron la porosidad entre partículas de gel C-S-H y establecieron dos tipos de poros (Figura 13):

- a) Poros intracrystalinos: Son semejantes al espacio de intercapa establecido en el modelo F-S.
- b) Poros intercrystalinos: Son parecidos a los poros micrométricos descritos por Brunauer.

No obstante, la falta de resolución de la microscopía electrónica de la época no permitía confirmar las características de los poros, el tipo de agua y la materia sólida que formaban parte del gel C-S-H.

- En el año 1976, Wittmann^{136,137} propuso un nuevo modelo para el gel C-S-H. Este autor observó, que aunque los minerales 1.4 nm tobermorita y jenita tenían una gran semejanza con el gel C-S-H, existían disparidades en características tales como la relación Ca/Si y la longitud de la cadena.^{61,99} Estos hechos llevaron a este autor a estudiar el gel C-S-H mediante medidas de diferentes propiedades físicas tales como porosidad capilar, cambios de volumen con la hidratación y velocidad de evaporación del agua.

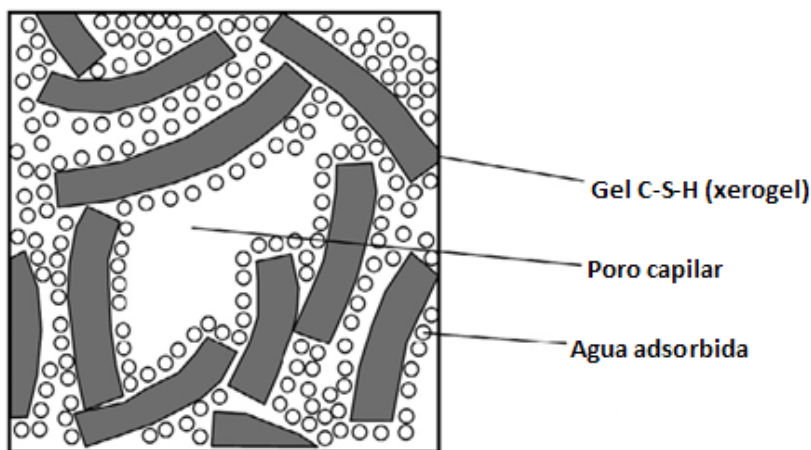


Figura 14. Representación esquemática del modelo Munich en el que puede observarse el gel C-S-H formando un xerogel rodeado de moléculas de agua adsorbida.¹³⁷

Wittmann propuso un modelo, denominado modelo Munich, en el cual establecía que el gel C-S-H tenía una estructura tridimensional de partículas coloidales denominada

xerogel (Figura 14). Este modelo sugiere que las partículas del gel están separadas por finas láminas de agua fuertemente adsorbidas que adoptan un comportamiento repulsivo para contrarrestar la atracción debida a las fuerzas de atracción de las partículas del gel C-S-H. A través de medidas de isothermas de adsorción, el autor explicó que la fluencia era debida a la disminución de la presión, ya que se debilitaban los enlaces entre partículas de gel C-S-H pero no entre las capas. Sin embargo, aunque este modelo explica la disminución de la presión en las regiones de alta humedad de las isothermas de adsorción, no resuelve el problema relativo a la naturaleza de los poros ni a la fluencia bajo carga o contracción de secado inducida por cambios en los poros y en la estructura del gel C-S-H.

En el año 1987, Allen et al.,¹³⁸ mediante difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS) y experimentos de superficie específica, lograron observar cambios en la microestructura de pastas de cemento. Así, llegaron a la conclusión de que el tamaño de las partículas de gel C-S-H era de 5 nm y que formaban agrupaciones de unos 40 nm de longitud (Figura 15). Este estudio no sólo fue el precursor de los modelos coloidales modernos, sino que además marcó el inicio de las clasificaciones del gel C-S-H atendiendo a criterios de empaquetamiento en lugar de la relación Ca/Si.¹³⁹

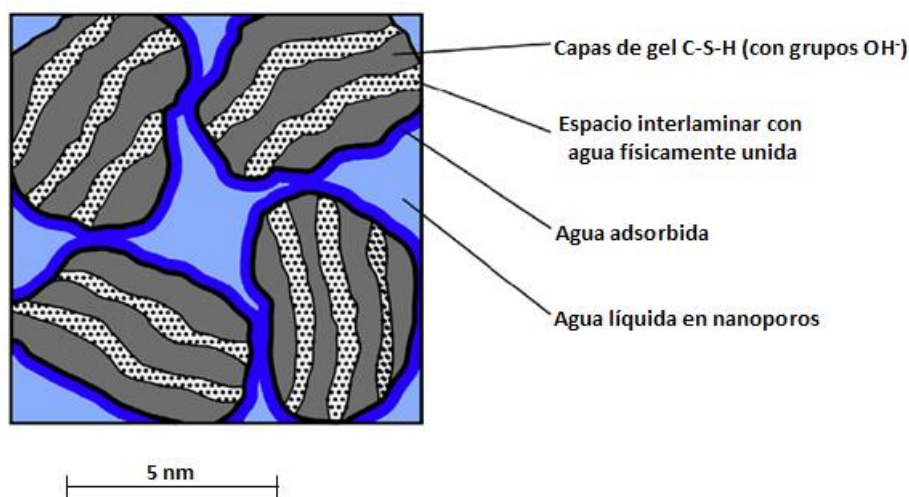


Figura 15. Representación esquemática del modelo Munich con las aportaciones que realizaron Allen et al.¹³⁸

- Jennings, Tennis y Thomas desarrollaron el modelo coloidal más importante debido a diversas investigaciones llevadas a cabo entre los años 2000 y 2006, cuyo nombre es modelo coloidal I (CM-I).¹⁴⁰⁻¹⁴³ A través de experimentos de difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS) y difracción de neutrones a bajo ángulo, Jennings determinó que las unidades básicas del gel C-S-H eran esféricas, muy densas y de un diámetro aproximado de 2.2 nm.¹³⁸ Estas esferas se unían formando glóbulos de 5.6 nm de tamaño, y éstos a su vez, podían agruparse de dos formas distintas originando dos tipos de geles, uno de baja densidad (LD) y otro de alta densidad (HD) (Figura 16). La distinción que se hizo entre ambos geles radica en los resultados obtenidos por isotermas de adsorción de nitrógeno. De este modo, la densidad se asocia con el área de la superficie accesible al gas; una densidad alta implica una menor porosidad y una menor accesibilidad del nitrógeno. A través de estos ensayos, Tennis y Jennings estimaron la proporción relativa y la variación con el tiempo de hidratación de los geles LD y HD.¹⁴¹

El gel HD se considera que se forma en la intercara de superficies anhidras mientras que el gel LD se forma en la matriz y está presente en mayor cantidad a edades tempranas. A medida que aumenta el tiempo de hidratación, aumenta la densidad del gel y, por lo tanto, el número de contactos entre partículas.^{144,145}

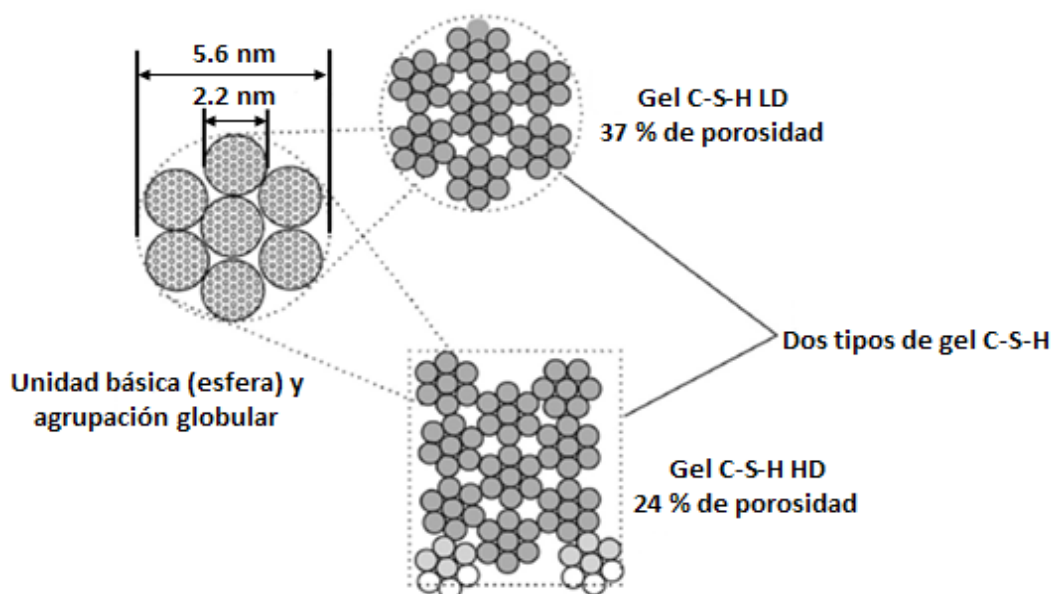


Figura 16. Representación esquemática del CM-I donde se representa una unidad esférica de gel C-S-H y las dos agrupaciones a las que da lugar.¹⁴⁰

Los espacios entre las unidades más pequeñas son análogos al espacio interlaminar de los modelos cristalinos; así, el espacio entre glóbulos se asimila a la porosidad intrínseca del gel C-S-H y el espacio entre las partículas LD y HD se corresponde con los poros capilares. Dependiendo del empaquetamiento de estos glóbulos, pueden darse dos situaciones distintas (Figura 17):

- a) Disposición interglobular: pasta de cemento con una porosidad baja y una elevada densidad.
- b) Disposición intraglobular: pasta de cemento con una porosidad alta y una densidad baja.

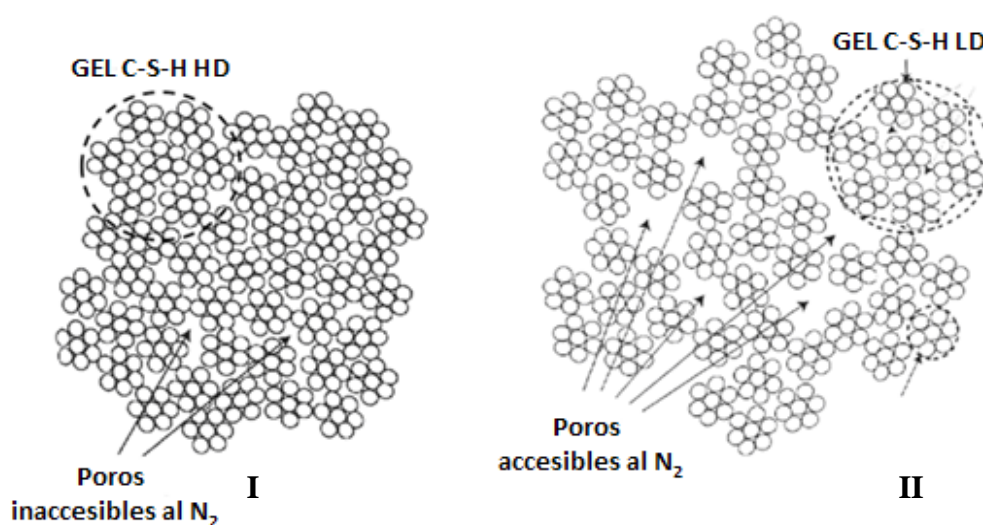


Figura 17. Representación esquemática de las posibles disposiciones de los geles LD y HD.¹⁴⁰ I. Disposición interglobular y II. Disposición intraglobular.

Posteriormente, Jennings et al.¹⁴⁶ desarrollaron un modelo coloidal y fractal basándose en tres diferentes técnicas: cambios en la longitud y el peso durante secado en equilibrio, difracción de neutrones a bajo ángulo y nanoindentación. Las dos variaciones que se presentaron en este modelo consisten en el cambio de dimensiones de la unidad básica del CM-I de 2.2 nm a 4.4 nm, y la consideración de que el espacio que queda cuando se retira el agua de la estructura interna no es un poro. Del mismo modo que ocurre en el CM-I, los glóbulos se pueden agrupar de dos formas diferentes y generar las estructuras LD y HD del gel C-S-H. No obstante, en este caso, el gel LD se describe mediante un modelo fractal a partir de una estructura que va creciendo y conectándose a

la anterior (Figura 18). Como continuación del modelo, Allen et al.,¹⁴⁷ a través de experimentos de difracción de rayos-X a bajo ángulo y difracción de neutrones a bajo ángulo determinaron la fórmula media de las partículas del gel C-S-H: $(\text{CaO})_{1.7}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1.8}$.

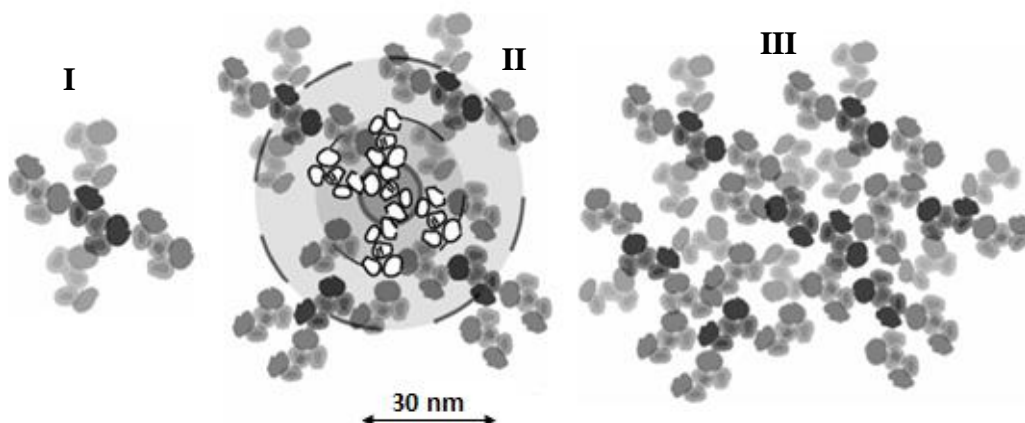


Figura 18. Representación esquemática del modelo fractal de Jennings et al. que describe el empaquetamiento del gel LD.¹⁴⁶ I. Agrupación pequeña de glóbulos, II. La estructura descrita en I se conecta a otras similares y III. Densificación de la estructura.

- En el año 2008, Jennings¹⁴⁸ publicó otro modelo coloidal, el cual describió como una extensión del primero, por lo que lo llamó modelo coloidal II (CM-II). Este modelo consiste en una combinación del modelo F-S y del CM-I, ya que describe su unidad estructural como un grano o partícula con forma de ladrillo de 4 nm de longitud, pero constituida por varias capas de tipo 1.4 nm tobermorita. Estas capas están espaciadas por agua interlamelar, y toda la unidad recubierta de una monocapa de agua (Figura 19). Además, estas estructuras se unen entre sí y generan tres tipos de poros: poros intraglobulares (IGP) de menos de 1 nm de tamaño, poros pequeños (SGP) con una dimensión entre 1-3 nm, y poros grandes (LGP) con un tamaño comprendido entre 3-12 nm. No obstante, algunos autores¹⁴⁹⁻¹⁵¹ han demostrado que tanto el CM-I como el CM-II son incapaces de describir el fenómeno de contracción del gel C-S-H y explicar el proceso de reordenamiento para formar estas estructuras. En este sentido, son necesarios más estudios en referencia al papel que juega el agua en la estructura de este compuesto.

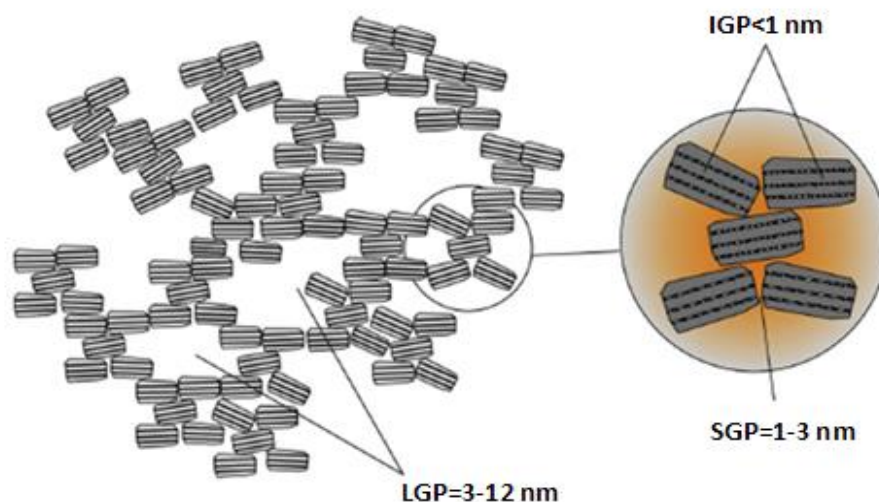


Figura 19. Representación esquemática del CM-II donde se representa una unidad de gel C-S-H en forma de ladrillo y los diferentes tipos de poros.¹⁴⁸

Paralelamente, algunos autores^{152,153} han probado la existencia de una tercera fase del gel C-S-H, denominada de ultra alta densidad (UHD). Esta fase presenta una composición similar a la de las fases LD y HD, y depende de la distribución del empaquetamiento de las unidades que conforman la estructura del gel C-S-H. Los autores establecieron que el aumento de la relación agua/cemento y el simultáneo incremento de la porosidad del gel C-S-H juegan a favor de la formación de la fase LD sobre la fase HD, mientras que la cantidad de fase UHD permanece constante.

1.5.3.- Modelos computacionales

El desarrollo de los métodos computacionales en ciencia se produjo durante el segundo tercio del siglo XX. La aplicación de estos métodos a la química condujo al surgimiento de una nueva rama de dicha ciencia, denominada química computacional. En esta parte de la química se incluyen métodos basados en la química cuántica que conllevan la resolución de la ecuación de Schrödinger (métodos de la teoría del funcional de densidad (DFT) y *ab initio*), y métodos empíricos y semiempíricos que utilizan potenciales entre entidades atómicas y moleculares, los cuales incluyen la dinámica molecular y los cálculos de Monte Carlo.

La modelización molecular se aplicó al estudio de las fases hidratadas del cemento en torno al año 2000, y gracias a ella se pudo predecir la estructura, el comportamiento y las propiedades de las mismas.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ En el caso del gel C-S-H, los modelos computacionales han sido de gran ayuda a la hora de explicar las propiedades mecánicas, químicas y de transporte, los mecanismos de disolución y precipitación, el origen de sus diferentes nanoestructuras y la reorganización de las mismas con el paso del tiempo. Si estos resultados se hubiesen obtenido a través de métodos experimentales, el proceso podría haber durado considerablemente muchos más años. No obstante, estos modelos predicen diversas características de su objeto de estudio y este es el motivo por el que se denominan, modelos predictivos. Algunos modelos que se engloban en este grupo utilizan métodos *ab initio*^{157,158} y DFT¹⁵⁹ o realizan cálculos Monte Carlo.¹⁶⁰⁻¹⁶²

Uno de los modelos que mejor explica la estructura del gel C-S-H es el propuesto por Dolado et al.¹⁵⁶ en el año 2011. Este modelo aúna los puntos de vista de los modelos estructurales y coloidales en uno solo. Las simulaciones de los autores predicen la estructura del gel C-S-H como tridimensional y ramificada, es decir, expandiéndose en todas las direcciones.

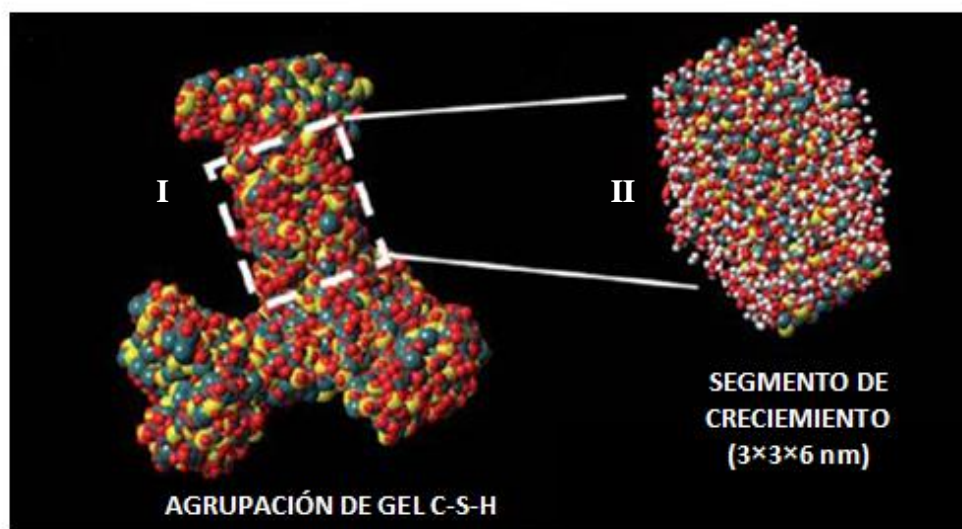


Figura 20. Representación gráfica del gel C-S-H mediante el modelo de Dolado et al.¹⁵⁶

I. Agrupación tridimensional de gel C-S-H y II. Estructura atómica de un segmento (blanco-hidrógeno, rojo-oxígeno, amarillo-silicio y verde-calcio).

Además, por primera vez la estructura ofrece unos resultados satisfactorios para los experimentos coloidales (isotermas de adsorción de vapor agua y difracción de neutrones a bajo ángulo) y para los estructurales (resonancia magnética nuclear, difracción de rayos X y dispersión inelástica de neutrones). El crecimiento del gel C-S-H se postula mediante segmentos de dimensiones conocidas ($3 \times 3 \times 6$ nm) (Figura 20), lo cual se ha podido verificar a través de difracción de rayos-X en sincrotrón y difracción de neutrones a bajo ángulo. No obstante, este modelo fue desarrollado exclusivamente para geles C-S-H con una relación Ca/Si de 1.7, que es la que usualmente se encuentra en pastas de alita y belita.

1.6.- MORFOLOGÍA DEL GEL C-S-H

La morfología del gel C-S-H varía con el tiempo de hidratación, y se han establecido dos tipologías diferentes dependiendo si se estudia mediante microscopía electrónica de transmisión o de barrido (Tabla 4). A través de estudios realizados por microscopía electrónica de barrido pueden distinguirse cuatro tipos de morfologías:^{163,164}

- a) Tipo I: La morfología de este gel C-S-H es acicular y se observa principalmente en muestras obtenidas mediante la hidratación de C_3S .
- b) Tipo II: Esta morfología de gel C-S-H presenta un aspecto reticulado y está presente en geles C-S-H a edades de hidratación tempranas.
- c) Tipo III: Esta morfología es muy poco definida y se presenta en pastas de cemento muy maduras, disponiéndose entre los granos adyacentes de compuestos hidratados.
- d) Tipo IV: Al igual que la morfología del tipo III, ésta también está presente en pastas muy maduras en las que apenas hay espacio libre, y aparece con una morfología globular.

Los estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión acoplada a microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) distinguen entre seis tipos diferentes de morfologías:^{165,166}

- a) Tipo E: Se observa en las primeras horas del proceso de hidratación y tiene un aspecto en forma de láminas.
- b) Tipo O: Este tipo de morfología se observa cuando el proceso de hidratación está más avanzado y ofrece un gel C-S-H de forma no definida.

- c) Tipo 1: La morfología de este gel C-S-H proviene de la tipo O cuando han transcurrido pocos días y tiene un aspecto en forma de agujas.
- d) Tipo 1': Al igual que la morfología tipo 1, ésta también proviene de la tipo O y presenta forma fibrilar.
- e) Tipo 3: Esta morfología proviene de la tipo O cuando han pasado varios días y tiene un aspecto en forma de láminas arrugadas.
- f) Tipo 4: Se puede observar cuando ha transcurrido un día de hidratación y tiene una forma no definida.

Tabla 4. Correspondencia entre las diferentes microestructuras de gel C-S-H y sus morfologías observadas mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido.

Microestructura	Morfología	
	SEM	TEM
<i>Outer product</i>	Tipo I (acicular)	Tipo O (indefinida)
		Tipo 1 (acicular)
		Tipo 1' (fibrilar)
	Tipo II (reticulada)	Tipo E (laminar)
<i>Inner product</i>	Tipo III (indefinida)	Tipo 3 (laminar)
	Tipo IV (globular)	Tipo 4 (indefinida)

Habitualmente se habla de dos tipos de microestructura para el gel C-S-H obtenido por la hidratación de pastas con o sin adiciones puzolánicas: los *inner product* (Ip) y los *outer product* (Op).^{32,57,165,167}

Los *inner product* se encuentran localizados en los espacios que ocupan los granos de silicatos cálcicos anhidros, y presentan una morfología compacta y homogénea consistente en un aglomerado de partículas globulares de entre 4-8 nm de dimensión, con un tamaño de poro menor de 10 nm. Los geles tipo III y IV son los que se engloban dentro de este tipo de microestructura.^{32,168}

Los *outer product* pueden ser observados en los espacios intergranulares, y presentan una morfología fibrilar formada por un elevado número de partículas finas de aproximadamente 3 nm de longitud que se alinean en sentido longitudinal formando fibras de 100 nm con espacios entre ellas que constituyen la porosidad del gel C-S-H. En este grupo se incluyen los geles tipo I y tipo II (Figura 24).^{57,168}

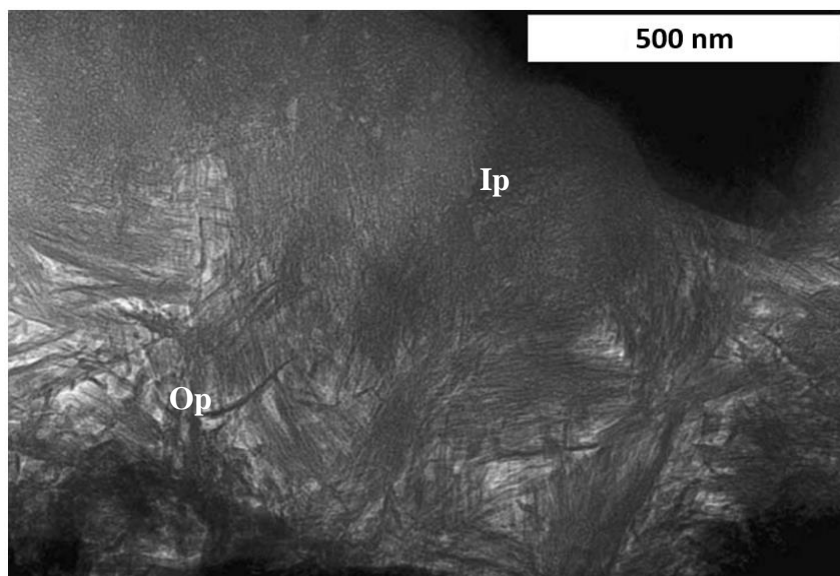


Figura 24. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión donde se pueden observar el *inner product* (Ip) y el *outer product* (Op).⁵⁵

1.7.- COMPOSICIÓN DEL GEL C-S-H

La composición del principal producto de hidratación del cemento Portland depende, entre otros factores, de: el tiempo de hidratación, el tipo de adiciones que presente, la composición inicial a partir de la cual se forme y la temperatura.³⁴ De todas las características del gel C-S-H, la relación Ca/Si es la más importante, y está íntimamente ligada con el orden estructural de las cadenas de tetraedros de silicio. De este modo, podemos decir, en términos generales, que los geles más pobres en calcio son los que tienen una mayor longitud de cadena.⁹⁹

El cemento contiene otros elementos en su composición (aluminio, hierro, azufre, etc.), los cuales pueden introducirse dentro de la estructura del gel C-S-H. El elemento que se introduce en el gel C-S-H comúnmente es el aluminio,⁶⁹ el cual favorece el aumento de la longitud de cadena, y por consiguiente, otra característica importante a la hora de estudiar la composición del gel C-S-H sería la relación Al/Si.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ La incorporación de aluminio al gel C-S-H no se produce aleatoriamente, y éste sólo se introduce en los tetraedros puente de la estructura. La pérdida de carga positiva al sustituir un ión Si^{4+} por uno Al^{3+} suele compensarse con la incorporación en la intercapa, de otros cationes como Na^+ , K^+ , etc.⁷⁰⁻⁷⁴

El proceso de hidratación de pastas de alita y belita conduce a la formación de geles C-S-H con una relación Ca/Si de aproximadamente 1.7, aunque presentan una gran variabilidad, la cual disminuye al aumentar el tiempo de hidratación.^{32,171,172} No obstante, la relación Ca/Si de los geles C-S-H provenientes de la hidratación de cementos comerciales puede variar entre 0.6-2.3,⁵⁵ pero la presencia de adiciones puede hacer disminuir este intervalo. De este modo, la incorporación de adiciones hace que la relación Ca/Si disminuya debido a la formación de cadenas más largas en la estructura del gel C-S-H, dicho proceso además se ve favorecido porque el aluminio proveniente de la adición puzolánica actúa como puente entre las unidades del gel C-S-H, haciendo que, contrariamente, la relación Al/Si aumente.³⁵

La influencia de la temperatura no está del todo clara debido a que en la bibliografía se recogen resultados contradictorios. Algunos autores postulan que la relación Ca/Si se incrementa al aumentar la temperatura de curado,^{173,174} mientras que otros, obtienen el resultado opuesto.¹⁷⁵ De un modo similar, mientras que algunos autores han observado una mayor incorporación de iones extraños (aluminio, hierro, magnesio, sulfato, etc.) a la red del gel C-S-H al producirse un aumento de la temperatura,¹⁷⁶ otros han postulado la conclusión contraria.¹⁷³

El proceso de carbonatación que se da en los geles C-S-H produce una disminución de la relación Ca/Si acompañado de un aumento de la longitud de cadena.^{63,167,177,178} En este proceso, el calcio se elimina progresivamente de la estructura del gel C-S-H para finalmente, formar carbonato de calcio mediante la reacción del mismo con dióxido de carbono, identificándose además la formación de sílice amorfa.^{179,180}

La relación Ca/Si puede ser calculada mediante microscopía electrónica de transmisión o barrido acoplada a microanálisis por dispersión de energía de rayos X, siendo TEM/EDX la que mayor resolución aporta. En estudios realizados por algunos autores, se determina mediante TEM/EDX la relación Ca/Si de muestras de gel C-S-H provenientes de la hidratación de pastas de alita y belita, obteniendo un valor medio de 1.7.^{32,33} No obstante, aunque la relación Ca/Si no sufra cambios significativamente importantes a lo largo del tiempo, su estructura presenta modificaciones como se ha observado a través de estudios de trimetilsililación y resonancia magnética nuclear.¹⁸¹ Estos estudios concluyen que la estructura de los geles jóvenes está formada

mayoritariamente por dímeros, y que a medida que aumenta el tiempo de hidratación, polimerizan y originan unidades más largas como pentámeros y octámeros (Figura 21).³⁴

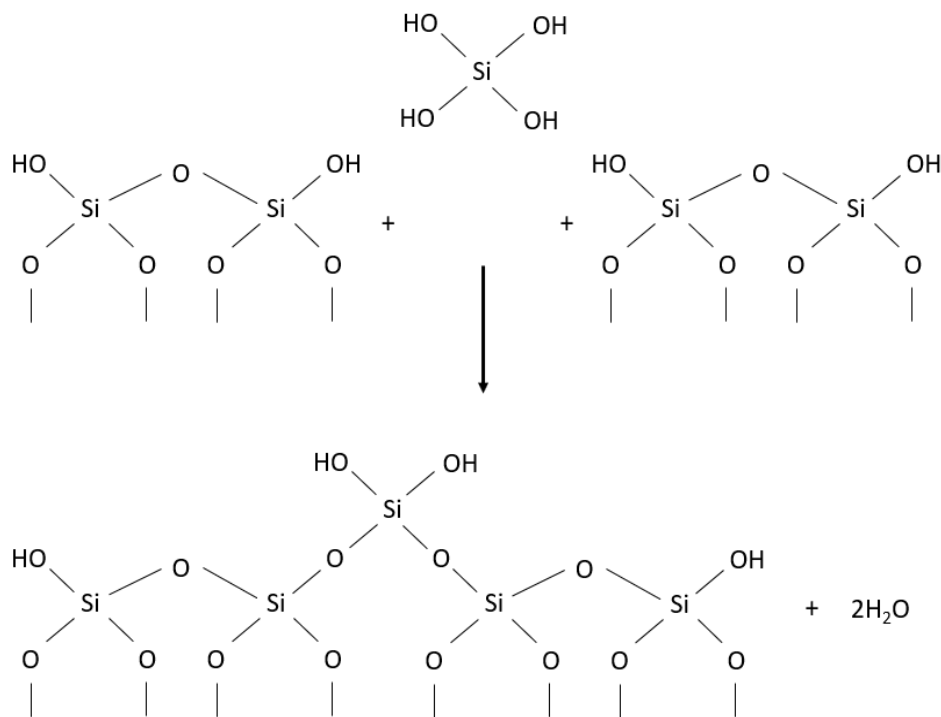


Figura 21. Representación esquemática de la polimerización de dos dímeros para formar un pentámero.

Por otra parte, teniendo en cuenta los modelos de Taylor y el de Richardson y Groves, es posible establecer diferentes relaciones Ca/Si para el gel C-S-H basándose en el orden estructural de diferentes especies de 1.4 nm tobermorita y jenita.

Taylor calculó los valores de la relación Ca/Si para dímeros, pentámeros..., cadenas infinitas de 1.4 nm tobermorita y jenita (Tabla 2). Con estos resultados, el autor planteó la hipótesis de que la pasta de cemento inicial está formada por una mezcla de dímeros tipo tobermorita y jenita de relaciones Ca/Si 1.25 y 2.25 respectivamente. Sin embargo, con el paso del tiempo se observan relaciones Ca/Si de aproximadamente 1.7, por lo que Taylor postuló que a medida que aumenta el tiempo de hidratación, se produce la polimerización de las unidades diméricas. De este modo, el autor describió la estructura del gel C-S-H como una combinación de pentámeros y octámeros de 1.4 nm tobermorita y jenita.⁹⁶

Si este razonamiento se realiza con el modelo de Richardson y Groves, se obtienen no sólo las relaciones Ca/Si que obtuvo Taylor, sino también las que se originan al variar el grado de protonación (Figura 22).^{99,102}

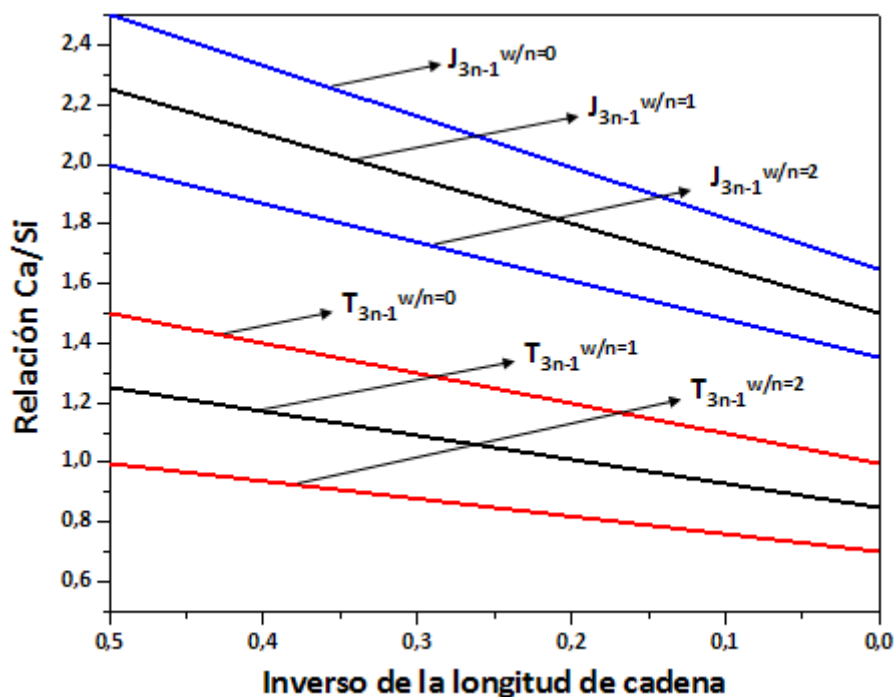


Figura 22. Representación gráfica de la relación Ca/Si frente al inverso de la longitud de cadena para la 1.4 nm tobermorita y la jenita con diferentes grados de protonación según el modelo de Richardson y Groves. Los términos T y J simbolizan 1.4 nm tobermorita y jenita respectivamente.⁵⁵

Las cadenas del gel C-S-H están formadas por un número finito de tetraedros de silicio, por lo tanto, el aumento de la longitud de cadena se interpreta como la incorporación de tetraedros puente no unidos a la capa central de octaedros de calcio. Esta incorporación provoca la disminución de la relación Ca/Si siempre y cuando no varíe el grado de protonación de las cadenas que forman la estructura del gel C-S-H.¹⁰⁹ Gracias a diferentes estudios de resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico se ha establecido una relación entre la estructura y la composición de los geles C-S-H (Figura 23). Los que presentan una relación Ca/Si baja estarán constituidos por cadenas largas (con elevado número de unidades tetraédricas puente (Q_B^2) y pareadas (Q_P^2)), mientras

que los que presentan una relación Ca/Si alta, estarán formados mayoritariamente por cadenas cortas (con elevado número de unidades diméricas (Q^1)).^{34,182}

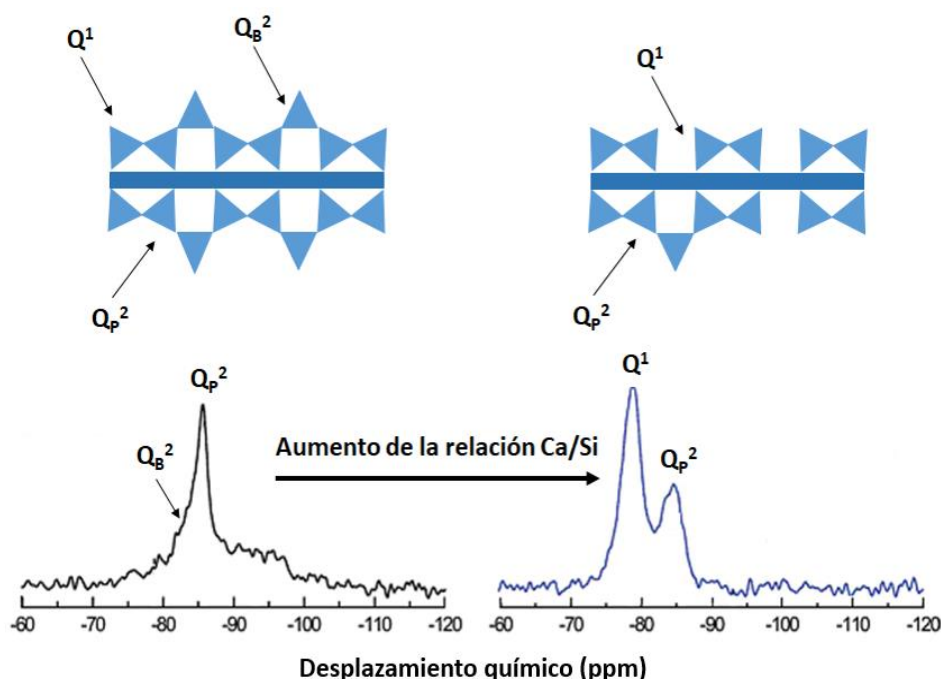


Figura 23. Representación esquemática de la estructura del gel C-S-H cuando se produce un aumento en su relación Ca/Si e interpretación de señales por ^{29}Si NMR.

1.8.- SÍNTESIS DEL GEL C-S-H

A través de la síntesis del gel C-S-H se quiere, fundamentalmente, estudiar las modificaciones estructurales y microestructurales que tienen lugar en este compuesto en determinadas condiciones.

La clasificación de los diferentes métodos de síntesis se va a realizar atendiendo a la estructura de la fuente de silicio, y por consiguiente, al tipo de unidades $[\text{SiO}_4]$ de las que parte. Estas unidades se representan por símbolos Q^n donde n representa la conectividad entre dichas unidades (Figura 25). De este modo: Q^0 simboliza un tetraedro aislado, Q^1 un tetraedro de final de cadena, Q^2 un tetraedro unido a dos tetraedros, y así sucesivamente.¹⁸³ Considerando esto, los métodos de síntesis del gel C-S-H pueden resumirse, fundamentalmente, en dos grupos:

a) Reacción de hidratación de silicatos cálcicos: Polimerización de unidades Q⁰ en unidades Q¹ y Q².

b) Reacción directa entre una fuente de silicio y una de calcio con exceso de agua: Despolimerización de unidades Q⁴ en unidades Q³, Q² y Q¹.

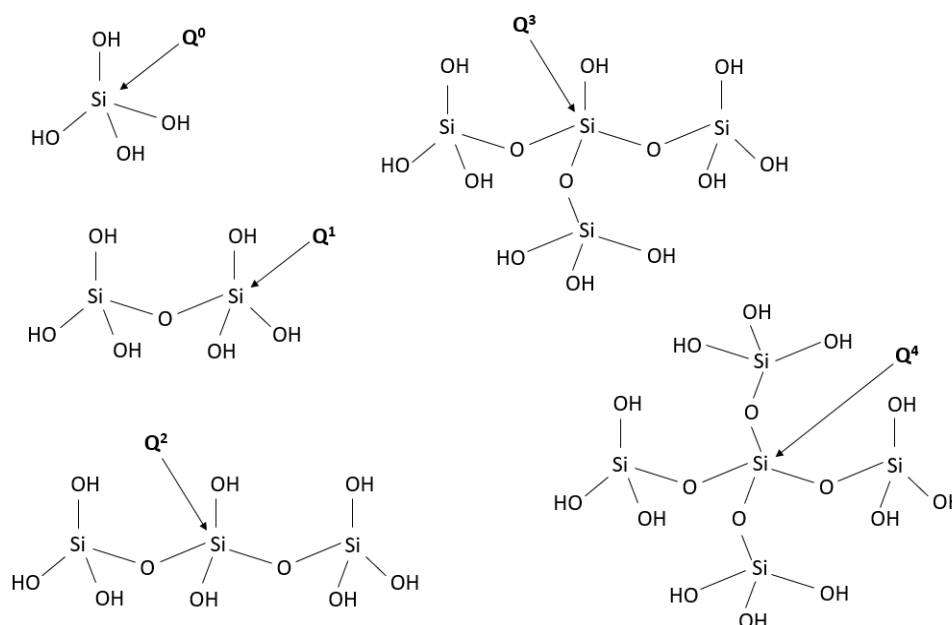


Figura 25. Representación esquemática de las diferentes unidades de tetraedros de silicio [SiO₄].

1.8.1.- Método de reacción de hidratación de silicatos cálcicos

La reacción de hidratación de los silicatos cálcicos consiste en poner en contacto un reactivo con agua. Dentro de este grupo se recoge la hidratación del silicato tricálcico y el silicato bicálcico, descrita en las reacciones [1] y [2]. En la bibliografía aparecen una gran cantidad de trabajos en los cuales se ha utilizado esta reacción como método de síntesis del gel C-S-H, variando el tiempo de hidratación y la temperatura (Tabla 5). También se lleva a cabo la hidratación del C₃S mediante disoluciones saturadas de cal con semillas de gel C-S-H para que la hidratación tenga lugar en pocos días.⁴³

A través de este método de síntesis, no es posible llevar a cabo la determinación de la relación Ca/Si del reactivo inicial y, adicionalmente, no todos los autores calculan una de las características fundamentales del gel C-S-H como es la relación Ca/Si

experimental del mismo.^{109,184-187} Una de las técnicas más utilizadas para llevar a cabo la determinación de la relación Ca/Si es SEM/EDX, ya que permite determinar dicha relación de forma directa. No obstante, para obtener resultados aceptables, se requiere realizar un número muy elevado de análisis, lo cual se debe a que el tipo de radiación utilizada (rayos X) presenta un cierto poder de penetración en la muestra, y se puede analizar parte de la misma que no corresponda al gel C-S-H. En este sentido, Trapote-Barreira et al.¹⁸⁵ llevan a cabo la hidratación de C_3S durante 4 meses y obtienen geles cuyas relaciones Ca/Si, determinadas a través de SEM/EDX, oscilan entre 1.68-2.34, admitiendo además la precipitación de portlandita. Por lo tanto, esta técnica no sería la más adecuada para llevar a cabo la determinación de la relación Ca/Si, ya que se produce el análisis de la portlandita y/o carbonato de calcio que han precipitado como subproductos de reacción. Otros autores como Chen et al.,¹⁰⁹ recurren a utilizar otras técnicas como la espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Para ello es necesario realizar la fusión de la muestra con metaborato de litio ($LiBO_2$) y formar una perla que, posteriormente, se disuelve en medio ácido. El líquido obtenido es el que se analiza a través de ICP-OES. Este método requiere de tiempos de hidratación largos que aseguren que todo el silicio analizado proviene exclusivamente del gel C-S-H y no del reactivo de partida (alita y/o belita). Asimismo, debe tenerse en cuenta que el calcio también puede provenir de la precipitación de los subproductos anteriormente mencionados. De este modo, Chen et al. han analizado los sólidos por ICP-OES, obteniendo un intervalo de valores de relación Ca/Si más grande, 1.05-3.00. Por lo tanto, se puede observar que existen discrepancias a la hora de llevar a cabo la determinación de la relación Ca/Si, en las muestras de gel C-S-H debidas, fundamentalmente, a la existencia de otras fases que contienen calcio y silicio en su estructura. Esto puede provocar que los cálculos de la relación Ca/Si no se ajusten a la realidad y se produzca un falseo de los mismos.

1.8.2.- Métodos de reacción directa

La reacción directa se basa en poner en contacto una fuente de silicio (Na_2SiO_3 , SiO_2 , nanosílice amorfa, gel de sílice, humo de sílice, etc.) con una de calcio (CaO , $Ca(OH)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, etc.) en exceso de agua. Dentro de este grupo se distinguen la reacción puzolánica y la reacción por doble descomposición (Tabla 5). Ambos métodos permiten la determinación de la relación Ca/Si teórica y experimental de las muestras.

La reacción puzolánica consiste en la ruptura de los enlaces Si-O de la fuente de silicio por la acción de los iones OH⁻ del hidróxido de calcio, es decir, de la fuente de calcio. Al igual que en el caso anterior, en la bibliografía se encuentran numerosos trabajos en los que se utiliza la reacción puzolánica variando la naturaleza de los materiales de partida, el tiempo de hidratación y la temperatura, para llevar a cabo la síntesis del gel C-S-H.^{43,74,188-193} Algunos autores realizan dicha síntesis añadiendo un agente complejante como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) para aumentar la solubilidad de los iones Ca²⁺.¹⁹⁴ Adicionalmente, se han llevado a cabo algunas modificaciones de este método utilizando la síntesis hidrotermal,^{44,110,195} mecanoquímica^{196,197} y asistida por microondas.¹⁹⁸

Como se ha mencionado previamente, otra forma de realizar la síntesis del gel C-S-H es mediante la reacción por doble descomposición. Este tipo de reacción implica el intercambio de dos fragmentos de dos sustancias diferentes para formar dos nuevos compuestos. En la bibliografía se recogen algunos trabajos que utilizan este método aunque con variaciones en la naturaleza de los reactivos, el tiempo de reacción y el uso de una atmósfera de gas inerte para minimizar todo lo posible la reacción de carbonatación.^{71,109,199,200}

A pesar de que en todos estos métodos de síntesis es posible llevar a cabo la determinación de la relación Ca/Si teórica y experimental del producto formado, no todos los autores calculan la experimental, y cuando lo hacen, ésta es casi siempre menor que la teórica.^{43,44,71,74,109,188-200} En este caso, las técnicas más utilizadas para determinar la relación Ca/Si son las de análisis directo tales como TEM/EDX y SEM/EDX. Adicionalmente, se utiliza la fluorescencia de rayos X (XRF), pero esta técnica requiere que las muestras hayan reaccionado completamente y que no existan impurezas de portlandita y/o carbonato de calcio que falseen los resultados finales de la relación Ca/Si. Otras técnicas que permiten la determinación indirecta de dicha relación Ca/Si son las termogravimétricas y las analíticas. Mediante las primeras, se calculan las pérdidas de peso asociadas al CO₂ (carbonato de calcio) y al H₂O (gel C-S-H y portlandita), mientras que las analíticas, como el ICP-OES, determinan el calcio y el silicio en los líquidos formadores. De este modo, Marty et al.¹⁹⁵ llevan a cabo la síntesis del gel C-S-H con relaciones Ca/Si teóricas de 0.9, 1.4 y 1.5 a través del método hidrotermal, obteniendo geles impurificados con calcita y portlandita, en mayor proporción a medida que aumenta la relación Ca/Si, alcanzando el 10 % de impurezas

para la muestra con relación Ca/Si teórica de 1.5. Los autores, mediante DTA/TG y TEM/EDX, llegan a determinar valores experimentales de la relación Ca/Si de 0.85, 1.22 y 1.22 respectivamente. De este modo, se puede observar que a medida que aumenta la relación Ca/Si teórica, se obtienen resultados experimentales que discrepan más de los teóricos, debido a la precipitación del calcio.

Sun et al.⁷¹ sintetizan, mediante el método de la doble descomposición, muestras de gel C-S-H con relaciones Ca/Si teóricas de 0.86, 1.16 y 1.40. Los autores obtienen, a través de XRF, valores experimentales de 0.86, 1.14 y 1.26 respectivamente, observando la mayor discrepancia cuando la relación Ca/Si teórica es 1.40. Chen et al.¹⁰⁹ también llevan a cabo la síntesis de muestras de gel C-S-H con relación Ca/Si teórica de 1.4 por el método de la doble descomposición, y obtienen mediante ICP-OES, valores experimentales que oscilan entre 0.92-1.3.

Los resultados de relación Ca/Si que se obtienen a partir de geles C-S-H sintetizados a través de la reacción puzolánica apuntan en la misma dirección. L'Hôpital et al.⁷⁴ sintetizan muestras de gel C-S-H con relaciones Ca/Si teóricas que varían entre 0.6-1.8, obteniendo, gracias a DTA/TG, valores experimentales entre 0.6-1.38. Asimismo, Kim et al.¹⁸⁷ llevan a cabo la síntesis de estos geles con relaciones Ca/Si teóricas de 0.9, 1.2 y 1.5, obteniendo, también mediante DTA/TG, valores experimentales de 0.7, 1.0 y 1.24 respectivamente.

De este modo, podemos observar que existen varias técnicas para llevar a cabo la determinación de la relación Ca/Si experimental del producto formado, y la elección de la más adecuada requiere tener en cuenta el método empleado para sintetizar el gel C-S-H, la presencia de posibles subproductos de reacción formados y la información obtenida con la técnica usada. No obstante, a pesar de todo ello, la coincidencia entre la relación Ca/Si teórica y experimental se ajusta mejor para valores inferiores a 1.0, ya que a valores superiores se produce la precipitación de portlandita y por lo tanto parte del calcio no entraría a formar parte de la estructura del gel C-S-H.

Adicionalmente, Grangeon et al.⁴⁴ establecen que, aunque la síntesis del gel C-S-H puede realizarse mediante diferentes métodos, pueden existir discrepancias en sus estructuras dependiendo de los métodos de síntesis empleados para su preparación, y estas diferencias, probablemente, podrían no ser extrapolables de un método a otro, incluyendo los métodos de secado. Todos estos factores hacen que, no sólo sea difícil llevar a cabo la determinación de la relación Ca/Si experimental del gel C-S-H, sino que

además, dificultan la explicación de las posibles modificaciones que puedan tener lugar en la estructura de este compuesto al variar dicha relación Ca/Si.

Tabla 5. Relación de métodos de síntesis del gel C-S-H y relaciones Ca/Si teóricas y experimentales.

Autores	Método de síntesis	Ca/Si_{th}	Ca/Si_{exp}
Chen et al. ¹⁰⁹	Hidratación de C ₃ S	3.0	3.00
		3.0	2.99
		3.0	2.64
		3.0	2.42
		3.0	1.87
		3.0	1.81
		3.0	1.75
		3.0	1.05
Cappelletto et al. ¹⁸⁴	Hidratación de C ₃ S	-	-
Trapote-Barreira et al. ¹⁸⁵	Hidratación de C ₃ S	-	1.97
		-	1.76
		-	1.76
		-	1.74
		-	1.79
		-	2.01
		-	1.84
		-	1.94
		-	1.95
		-	2.01
		-	1.87
Higl et al. ¹⁸⁶	Hidratación de C ₃ S	-	-

Haas y Nonat ⁴³	Reacción puzolánica	0.002-0.007	-
L'Hôpital et al. ⁷⁴	Reacción puzolánica	0.6	>0.67
		0.8	0.80
		1.0	0.98
		1.2	1.17
		1.4	1.29
		1.6	1.38
Harris et al. ¹⁸⁹	Reacción puzolánica	3.00	2.70
		1.80	1.60
		1.50	1.40
		1.20	1.10
		1.00	0.90
		0.90	0.81
		0.85	0.76
		0.80	0.72

Alizadeh et al. ¹⁹⁰	Reacción puzolánica	0.8-1.5	-
Baston et al. ¹⁹¹	Reacción puzolánica	0.20-0.60	-
Kim et al. ¹⁹²	Reacción puzolánica	0.9	0.70
		1.2	1.00
		1.5	1.24
Huang et al. ¹⁹⁴	Reacción puzolánica con EDTA	1.00 (pH=13, t=5 h)	0.71
		1.25 (pH=13, t=5 h)	0.72
		1.50 (pH=13, t=5 h)	0.73
		2.00 (pH=13, t=5 h)	0.74
		2.00 (pH=13, t=1 h)	0.67
		2.00 (pH=13, t=3 h)	0.68
		2.00 (pH=13, t=5 h)	0.71
		2.00 (pH=13, t=10 h)	0.74
		2.00 (pH=12, t=19 h)	0.64
Grangeon et al. ⁴⁴	Hidrotermal	0.82-0.87	-
Marty et al. ¹⁹⁵	Hidrotermal	0.9	0.85-0.86
		1.4	1.22-1.38
		1.5	1.22-1.47
Tränkle et al. ¹⁹⁸	Hidrotermal	0.36	0.63
		0.44-1.78	-
Saito et al. ¹⁹⁶	Mecanoquímico	0.5-3.0	-
Soyer-Uzun et al. ¹⁹⁷	Mecanoquímico	0.6-1.75	-
Tränkle et al. ¹⁹⁸	Microondas	0.36	-
		0.45	-
		0.60	0.74
		0.70	-
		0.83	-
Sun et al. ⁷¹	Doble descomposición	0.86	0.86
		1.16	1.14
		1.40	1.26
Chen et al. ¹⁰⁹	Doble descomposición	1.4	1.48
		1.4	1.44
		1.4	1.31
		1.4	1.20
		1.4	1.03
		1.4	1.05
		1.4	0.92
		1.4	1.03
García-Lodeiro et al. ²⁰⁰	Doble descomposición	1.0 (pH=9.2)	0.39
		1.0 (pH=1.1)	0.65
		1.0 (pH=12.2)	0.67
		1.9 (pH=12.3)	0.65
		1.0 (pH=13.2)	1.02
		1.9 (pH=13.2)	1.54

1.9.- BIBLIOGRAFÍA

1. UNESCO Centre. (2017). Stonehenge, Avebury and associated sites. Recuperado de: <http://whc.unesco.org/en/list/373>.
2. IECA. (2017). Historia del cemento. Recuperado de: http://ieca.es/reportaje.asp?id_rep=5.
3. CEMEX. (2017). Historia del cemento. Recuperado de: <http://cemexcolombia/SolucionesConstructor/HistoriaDelCemento.aspx>.
4. Neville, A. (1995). Properties of concrete. Harlow, Reino Unido: Addison Wesley Longman.
5. Engineering timelines. (2017). Eddystone lighthouse, Smeaton tower substructure. Recuperado de: <http://www.engineering-timelines.com/scripts/engineeringItem.asp?id=924>.
6. Thurston, A. (1938). Parker's "Roman" cement. Transactions of the Newcomen Society, 19(1), 193-206.
7. Vicat, L. (1818). Recherches expérimentales sur les chaux de construction, les betons et les mortiers ordinaires. París, Francia: Goujon.
8. Michaëlis, W. (1909). The setting of calcareous hydraulic cements. Z. Chem. Ind. Kolloide, 5, 9-22.
9. Le Châtelier, H. (1882). Recherches expérimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise. C. R. Acad. Sci., 94, 867-869.
10. Pasley, C. (1838). Observations on lime, calcareous cements, mortars, stuccos and concrete, and on puzzolanas, natural and artificial. Londres, Reino Unido: John Weale, Architectural Library.
11. Candlot, E. (1890). Sur les propriétés des produits hydrauliques. Soc. d'Encouragement pour l'Indus. Nat. Bull., 5, 682-716.
12. Aspdin, J. (1824). Patente n.º 5022. Londres: Reino Unido. Intellectual Property Office.
13. Francis, A. (1977). The cement industry 1796-1914: A history. Newton Abbot, Estados Unidos: David & Charles.
14. USGS. (2017). Commodity statistics and information. Recuperado de: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2017-cemen.pdf>.
15. Taylor, H. (1978). La química de los cementos Vol. I. Bilbao, España: Urmo.
16. Bensted, J. y Barnes, P. (2002). Structure and performance of cements. Londres, Reino Unido: Taylor & Francis.

17. Hewlett, P. (1988). *Lea's chemistry of cement and concrete*. Oxford, Reino Unido: Butterworth-Heinemann.
18. Thomas, J. (2007). A new approach to modelling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3282-3288.
19. Meredith, P., Donald, A., Meller, N. y Hall, C. (2004). Tricalcium aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy. *J. Mater. Sci.*, 39, 997-1005.
20. Kircheim, A., Fernández-Altable, V., Monteiro, P., Dal Molin, D. y Casanova, I. (2009). Analysis of cubic and orthorhombic C₃A hydration in presence of gypsum and lime. *J. Mater. Sci.*, 44, 2038-2045.
21. Martínez-Ramírez, S., Gutiérrez-Contreras, R., Husillos-Rodríguez, N. y Fernández-Carrasco, L. (2016). In-situ reaction of the very early hydration of C₃A-gypsum-sucrose system by Micro-Raman spectroscopy. *Cem. Concr. Compos.*, 73, 251-256.
22. Plowman, C. y Cabrera, J. (1984). Mechanism and kinetics of hydration of C₃A and C₄AF extracted from cement. *Cem. Concr. Res.*, 14, 239-248.
23. Taylor, H. (1997). *Cement Chemistry*. Londres, Reino Unido: Thomas Telford.
24. Matschei, T., Lothenbach, B. y Glasser, F. (2007). The AFm phase in Portland cement. *Cem. Concr. Res.*, 37, 118-130.
25. Meller, N., Hall, C., Jupe, A., Colston, S., Jacques, S., Barnes, P. y Phipps, J. (2004). The paste hydration of brownillerite with and without gypsum: a time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150 °C. *J. Mater. Chem.*, 14, 428-435.
26. Scrivener, K. y Weiker, W. (1992). Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures. En IX International Congress of the Chemistry of Cement (447-482). Nueva Delhi, India.
27. Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J. y Sato, T. (2010). Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials*, 3, 918-942.
28. Lothenbach, B. y Nonat, A. (2015). Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cem. Concr. Res.*, 78, 57-70.
29. Garrault, S. y Nonat, A. (2001). Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations. *Langmuir*, 17, 8131-8138.
30. Walker C., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M. y Honda, A. (2016). Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25 °C based on two binary non-ideal solid solutions. *Cem. Concr. Res.*, 79, 1-30.

31. Taylor, H. y Newbury, D. (1984). Calcium hydroxide distribution and calcium silicate hydrate composition in tricalcium silicate and β -dicalcium silicate pastes. *Cem. Concr. Res.*, 14, 93-98.
32. Richardson, I. y Groves, G. (1993). Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes. *J. Mater. Sci.*, 28, 265-277.
33. Richardson, I. (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cem. Concr. Compos.*, 22, 97-113.
34. Richardson, I. (1999). The nature of C-S-H in hardened cements. *Cem. Concr. Res.*, 29, 1131-1147.
35. Blanco-Varela, M., Martínez-Ramírez, S., Gener, M. y Vázquez, T. (2005). Modifications induced by adding natural zeolitic pozzolans to cement paste. *Mater. Construcc.*, 55, 27-42.
36. Taylor, H. (1950). Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures. *J. Chem. Soc.*, 3682-3690.
37. Burke, J. (1961). *Progress in ceramic science Vol. I.* Oxford, Reino Unido: Pergamon Press.
38. Kantro, D., Brunauer, S. y Weise, C. (1959) The ball-mill hydration of tricalcium silicate at room temperature. *J. Colloid. Sci.*, 14, 363-3760.
39. Assarson, G. (1960). A Discussion of the paper "Hydrothermal reactions in the systems CaO-SiO₂-H₂O and the steam curing of cement and cement-silica products" by Taylor H. En IV International Congress of the Chemistry of Cement (190-193). Washington, Estados Unidos.
40. Buckle, E. y Taylor, H. (1959). The hydration of tricalcium and β -dicalcium silicates in pastes under normal and steam curing conditions. *J. Appl. Chem.*, 9, 163-172.
41. Brunauer, S. y Greenberg, S. (1960). The hydration of tricalcium silicate and β -dicalcium silicate at room temperature. En IV International Congress of the Chemistry of Cement (135-166). Washington, Estados Unidos.
42. Skibsted, J. y Jakobsen, H. (1998). *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials.* Berlín, Alemania: Springer-Verlag.
43. Haas, J. y Nonat, A. (2015). From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. *Cem. Concr. Res.*, 68, 124-138.
44. Grangeon, S., Claret, F., Lerouge, C., Warmont, F., Sato, T., Anraku, S., Numako, C., Linard, Y. y Lanson, B. (2013). On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cem. Concr. Res.*, 52, 31-37.

45. Desch, C. (1919). The mechanism of the setting process in plaster and cement. *Trans. Faraday Soc.*, 14, 1-7.
46. Rankin, G. (1919). The setting and hardening of Portland cement. *Trans. Faraday Soc.*, 14, 23-28.
47. Erdmenger, L. (1893). Fortschritte in der Cement-Industrie, *Chemiker-Zeitung.*, 17, 982-986.
48. Kühl, H. (1909). The “swelling theory” of Portland cement. *Tonind. Ztg.*, 33, 556-557.
49. Newberry, S. y Smith, M. (1903). Constitution of hydraulic cements. *J. Soc. Chem. Ind.*, 22, 94-95.
50. Bogue, R. (1955). The chemistry of Portland cement. Nueva York, Estados Unidos: Reinhold Publishing Corporation.
51. Le Châtelier, H. (1919). Crystalloids against colloids in the theory of cements. *Trans. Faraday Soc.*, 14, 8-11.
52. Bernal, J., Jeffery, J. y Taylor, H. (1952). Crystallographic research on the hydration of Portland cement. A first report on investigations in progress. *Mag. Concr. Res.*, 4, 49-54.
53. Skinner, L., Chae, S., Benmore, C., Wenk, H. y Monteiro, P. (2010). Nanostructure of calcium silicate hydrates in cements. *Phys. Rev. Lett.*, 104, 195502.
54. Papatzani, S., Paine, K. y Calabria-Holley, J. (2015). A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. *Constr. Build. Mater.*, 74, 219-234.
55. Richardson, I. (2004). Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1733-1777.
56. Dent Glasser, L., Lachowski, E., Mohan, K. y Taylor, H. (1978). A multi-method study of C_3S hydration. *Cem. Concr. Res.*, 8, 733-740.
57. Ricardson, I., Brough, A., Groves, G. y Dobson, C. (1994). The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cem. Concr. Res.*, 24, 813-829.
58. Yip, C. y van Deventer, J. (2003). Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *J. Mater. Sci.*, 38, 3851-3860.
59. Lina, Z., Xin, C., Dongshuai, H. y Siyao, G. (2017). Hydration for the alite mineral: Morphology evolution, reaction mechanism and the compositional influences. *Constr. Build. Mater.*, 155, 413-426.

60. Chiang, W., Fratini, E., Baglioni, P., Liu, D. y Chen, S. (2012) Microstructure determination of calcium-silicate-hydrate globules by small-angle neutron scattering. *J. Phys. Chem. C*, 116, 5055-5061.
61. Battocchio, F., Monteiro, P. y Wenk, H. (2012). Rietveld refinement of the structures of 1.0 C-S-H and 1.5 C-S-H. *Cem. Concr. Res.*, 42, 1534-1548.
62. Sevelsted, T. y Skibsted, J. (2015). Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cem. Concr. Res.*, 71, 56-65.
63. Rodríguez, E., Richardson, I., Black, L., Boehm-Courjault, E., Nonat, A. y Skibsted, J. (2015). Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C₃S). *Adv. Appl. Ceram.*, 114, 362-371.
64. Sáez del Bosque, I., Martín-Pastor, M., Sobrados, I., Martínez-Ramírez, S. y Blanco-Varela, M. (2016). Quantitative analysis of pure triclinic tricalcium silicate and C-S-H gels by ²⁹Si NMR longitudinal relaxation time. *Constr. Build. Mater.*, 107, 52-57.
65. Gartner, E., Maruyama, I. y Chen, J. (2017). A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. *Cem. Concr. Res.*, 97, 95-106.
66. Girão, A., Richardson, I., Porteneuve, C., y Brydson, R. (2007). Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement-fly ash blends hydrated at 85 °C. *Adv. Appl. Ceram.*, 106, 283-293.
67. Bonaccorsi, E., Merlino, S. y Kampf, A. (2005). The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C-S-H phase. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 505-512.
68. Bonaccorsi, E., Merlino, S. y Taylor, H. (2004). The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆·8H₂O. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1481-1488.
69. Richardson, I., Brough, A., Brydson, R., Groves, G. y Dobson, C. (1993). Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2285-2288.
70. Andersen, M., Jakobsen, H. y Skibsted, J. (2003). Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR investigation, *Inorg. Chem.*, 42, 2280-2287.
71. Sun, G., Young, J. y Kirkpatrick, R. (2006). The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cem. Concr. Res.*, 36, 18-29.
72. Pardal, X., Pochard, I. y Nonat, A. (2009). Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. *Cem. Concr. Res.*, 39, 637-643.
73. L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D. y Scrivener, K. (2015). Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cem. Concr. Res.*, 75, 91-103.

74. L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D. y Scrivener, K. (2016). Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.*, 85, 111-121.
75. Megaw, H. y Kelsey, C. (1956). Crystal structure of tobermorite. *Nature*, 177, 390-391.
76. Kurczyk, H. y Schwiete, H. (1960). Elektronenmikroskopische und thermochemische Untersuchungen über die Hydratation der Calciumsilikate $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und den Einfluß von Calciumchlorid und Gips auf den Hydratationsvorgang. *Tonind.-Ztg. Keram. Rundsch.*, 84, 585-598.
77. Kurczyk, H. y Schwiete, H. (1962). Concerning the hydration products of C_3S and $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$. En IV International Congress of the Chemistry of Cement (135-166). Washington, Estados Unidos.
78. Kantro, D., Brunauer, S. y Weise, C. (1962). Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration. *J. Phys. Chem.*, 66, 1804-1809.
79. Bernal, J. (1954). The structure of cement hydration compounds. En III International Congress of the Chemistry of Cement (216-236). Londres, Reino Unido.
80. Feldman, R. y Sereda, P. (1968). A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Construction*, 1, 509-520.
81. Shpynova, L., Nabitovich, I. y Belov N. (1967). Microstructure of alite cement stone (hydrated tricalcium silicate). *Sov. Phys. Crystallogr.*, 11, 747-751.
82. Stade, H. y Wieker, W. (1980). On the structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. I. Formation and properties of an ill-crystallized calcium hydrogen disilicate phase. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 466, 50-70.
83. Stade, H. (1980). On the structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. II. A phase consisting of poly- and disilicate. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 470, 69-83.
84. Stade, H. y Wieker, W. (1982). On the structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. III. Incorporation of Al^{3+} ions into C-S-H (di, poly) and formation of an instable 11 Å tobermorite. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 494, 179-188.
85. Stade, H. y Wieker, W. y Garzo, G. (1983). On the structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. IV. Anion composition of the hydration products of tricalcium silicate. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 500, 123-131.
86. Stade, H. Müller, D., y Scheler, G. (1984). On the structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. V. Studies on the coordination of Al in CSH (di, poly) by ^{27}Al NMR spectroscopy. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 510, 16-24.

87. Stade, H., Ulbricht, K. y Mehner, H. (1984). On the structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. VI. Chemical, electron-spin-resonance and Mossbauer-spectroscopic investigations on the incorporation of Fe³⁺ into C-S-H (di, poly). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 514, 149-163.
88. Stade, H., Grimmer, A. Engelhardt, G., Magi, M. y Lipmaa, E. (1985). On the structure of ill-crystallized calcium hydrogen silicates. VII. Solid state ²⁹Si-NMR studies on C-S-H (di, poly). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 528, 147-151.
89. Stade, H. y Müller, D. (1987). On the coordination of Al in ill-crystallized C-S-H phases formed by hydration of tricalcium silicate and by precipitation reactions at ambient temperature. *Cem. Concr. Res.*, 17, 553-561.
90. Glasser, F., Lachowski, E. y Macphee, D. (1987). Compositional model for calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, their solubilities and free energies of formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 481-485.
91. Grutzeck, M. (1999). A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H). *Mater. Res. Innov.*, 3, 160-170.
92. Grutzeck, M., Kwan, S., Thompson, J. y Benesi, A. (1999). A sorosilicate model for calcium silicate hydrate (C-S-H). *J. Mater. Sci. Lett.*, 18, 217-220.
93. Liebau, F. (1985). *Structural chemistry of silicates*. Nueva York, Estados Unidos: Springer-Verlag.
94. Rakiewicz, E., Benesi, A., Grutzeck, M. y Kwan, S. (1998). Determination of the state of water in hydrated cement phases using deuterium NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6415-6416.
95. Taylor, H. y Howinson, J. (1956). Relationships between calcium silicates and clay minerals. *Clay. Miner. Bull.*, 3, 98-111.
96. Taylor, H. (1986). Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 464-467.
97. Thomassin, J., Regourd, M., Baillif, P. y Touray, C. (1979). Study of the early hydration of tricalcium silicate by X-ray photoelectron spectroscopy. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. C*, 288, 93-95.
98. Ménétrier, I., Jawed, T., Sun, S. y Skalny, J. (1979). ESCA and SEM studies on early C₃S hydration. *Cem. Concr. Res.*, 9, 473-482.
99. Richardson, I. y Groves, G. (1992). Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cem. Concr. Res.*, 22, 1001-1010.
100. Mohan, K. y Taylor, H. (1982). A trimethylsilylation study of tricalcium silicate pastes. *Cem. Concr. Res.*, 12, 25-31.

101. Hirljac, Z., Wu, Q. y Young, J. (1983). Silicate polymerization during the hydration of alite. *Cem. Concr. Res.*, 13, 877-886.
102. Richardson, I. y Groves, G. (1993). Groves, The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, 23, 131-138.
103. Komarneni, S., Roy, R., Roy, D., Fife, C., Kennedy, G., Bothner, A., Dadok, J. y Chesnik, A. (1985). ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites. *J. Mat. Sci.*, 20, 4209-4214.
104. Clayden, N., Dobson, C., Hayes, C. y Rodger, S. (1986). The application of solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy techniques to the study of the hydration of tricalcium silicate. En VIII International Congress of the Chemistry of Cement (51). Río de Janeiro, Brasil.
105. Taylor, H. (1993). Nanostructure of C-S-H: current status. *Adv. Cem. Based Mater.*, 1, 38-46.
106. Cong, X y Kirkpatrick, R. (1996). ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates. *Adv. Cem. Based Mater.*, 3, 133-143.
107. Cong, X. y Kirkpatrick, R. (1996) ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Adv. Cem. Based Mater.*, 3, 144-156.
108. Cong, X. y Kirkpatrick, R. (1996). ^{17}O MAS NMR investigation of the structure of calcium silicate hydrate gel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1585-1592.
109. Chen, J., Thomas, J., Taylor, H. y Jennings, H. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1499-1519.
110. Grangeon, S., Claret, F., Linard, Y. y Chiabergea, C. (2013). X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Cryst. B*, 69, 465-473.
111. Grangeon, S., Claret, F., Roos, C., Sato, T., Gaboreau, S. y Linard, Y. (2016). Structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates: insights from X-ray diffraction, synchrotron X-ray absorption and nuclear magnetic resonance. *J. Appl. Cryst.*, 49, 771-783
112. Grangeon, S., Fernández-Martínez, A., Baronet, A., Marty, N., Poulain, A., Elkaïm, E., Roos, C., Gaboreau, S., Henocq, P. y Claret, F. (2017). Quantitative X-ray pair distribution function analysis of nanocrystalline calcium silicate hydrates: a contribution to the understanding of cement chemistry. *J. Appl. Cryst.*, 50, 14-21.
113. Magi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G. y Grimmer, A. (1984). Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *J. Phys. Chem.* 88, 1518-1522.

114. Nonat, A. (2004). The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1521-1528.
115. Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L. y Stemmermann, P. (2008). Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: synchrotron-based X-ray diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 3005-3014.
116. Garbev, K., Bornefeld, M., Beuchle, G. y Stemmermann, P. (2008). Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetric study *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 3015-3023.
117. Girão, A., Richardson, I., Taylor, R. y Brydson, R. (2010). Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70 % white portland cement-30 % fly ash blends hydrated at 55 °C. *Cem. Concr. Res.*, 40, 1350-1359.
118. Richardson, I. (2014). Model structures for C-(A)-S-H (I). *Acta Cryst. B*, 70, 903-923.
119. Powers, T. y Brownyard, T. (1946-1947). Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *J. Am. Concr. Inst.*, 43, 101-132.
120. Copeland, L. y Schulz, E. (1962). Electron optical investigation of the hydration products of calcium silicates and Portland cement. *J. PCA Res. Dev. Lab.*, 4, 2-12.
121. Soroka, I. (1979). Portland cement paste and concrete. Londres, Reino Unido: Macmillan.
122. Bye, G. (2011). Portland cement. Londres, Reino Unido: ICE Publishing.
123. Brunauer, S. (1962). Tobermorite gel-the heart of concrete. *Am. Sci.*, 50, 210-229.
124. Mikhail, R., Copeland, L. y Brunauer, S. (1964). Pore structures and surface areas of hardened Portland cement pastes by nitrogen adsorption. *Can. J. Chem.*, 42, 426-438.
125. Brunauer, S., Mikhail R. y Bodor E. (1967). Some remarks about capillary condensation and pore structure analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, 25, 353-358.
126. Mondal, P., Shah, S. y Marks, L. (2008). Nanoscale characterization of cementitious materials. *ACI Mater. J.*, 105, 174-179.
127. Helmuth, R. y Turk, D. (1967). The reversible and irreversible drying shrinkage of hardened portland cement and tricalcium silicate pastes. *J. Port. Cem. Assoc. Res. Dev. Lab.*, 9, 8-21.
128. Feldman R. (1980). Application of the helium inflow technique for measuring surface area and hydraulic radius of hydrated Portland cement. *Cem. Concr. Res.*, 10, 657-664.

129. Daimon, M., Abo-El-Enein, S., Rosara, G., Goto, S. y Kondo, R. (1977). Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 110-114.
130. Feldman, R. (1969). Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated Portland cement. En V International Congress of the Chemistry of Cement (53-66). Tokyo, Japón.
131. Feldman, R. (1972). Helium flow and density measurement of the hydrated tricalcium silicate-water system. *Cem. Concr. Res.*, 2, 123-136.
132. Feldman, R. (1972). Assessment of experimental evidence for models of hydrated Portland cement. *Highw. Res. Rec.*, 370, 8-23.
133. Feldman, R. (1972). Density and porosity studies of hydrated Portland cement. *Cem. Technol.*, 3, 5-14.
134. Brouwers, H. (2004). The work of powers and Brownyard revisited: Part 1. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1697-1716.
135. Brouwers, H. (2005). The work of powers and Brownyard revisited: Part 2. *Cem. Concr. Res.*, 35, 1922-1936.
136. Wittmann, F. (1976). The structure of hardened cement paste-a basis for a better understanding of the materials properties. En conference on hydraulic cement pastes: their structure and properties (96-117). Sheffield, Reino Unido.
137. Wittman, F. (1976). On the action of capillary pressure in fresh concrete. *Cem. Concr. Res.*, 6, 49-56.
138. Allen, A., Oberthur, R., Pearson, D., Schofield, P. y Wilding C. (1987). Development of the fine porosity and gel structure of hydrating cement systems. *Philos. Mag. B*, 56, 263-288.
139. Ridi, F., Fratini, E. y Baglioni, P. (2011). Cement: a two thousand year old nano-colloid. *J. Colloid Interface Sci.*, 357, 255-264.
140. Jennings, H. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 30, 101-116.
141. Tennis, P. y Jennings, H. (2000). A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, 30, 855-863.
142. Jennings, H. (2004). Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. *Mater. Struct.*, 37, 59-70.
143. Thomas, J. y Jennings, H. (2006). A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 36, 30-38.

144. Constantinides, G. y Ulm, F. (2004). The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modelling. *Cem. Concr. Res.*, 34, 67-80.
145. Allen, A. y Thomas, J. (2007). Analysis of C-S-H gel and cement paste by small-angle neutron scattering. *Cem. Concr. Res.*, 37, 319-324.
146. Jennings, H., Thomas, J., Gevrenov, J., Constantinides, G. y Ulm, F. (2007). A multitechnique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 37, 329-336.
147. Allen, A., Thomas, J. y Jennings, H. (2007). Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. *Nat. Mater.*, 6, 311-316.
148. Jennings, H. (2008). Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cem. Concr. Res.*, 38, 275-289.
149. Alizadeh, R., Beaudoin, J. y Raki, L. (2010). Viscoelastic nature of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Compos.*, 32, 369-376.
150. Nguyen, D., Alizadeh, R., Beaudoin, J. y Raki, L. (2013). Microindentation creep of secondary hydrated cement phases and C-S-H. *Mater. Struct.*, 46, 1519-1525.
151. Nguyen, D., Alizadeh, R., Beaudoin, J., Pourbeik, P. y Raki, L. (2014). Microindentation creep of monophasic calcium-silicate-hydrates. *Cem. Concr. Compos.*, 48, 118-126.
152. Vandamme, M., Ulm, F. y Fonollosa, P. (2010). Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions. *Cem. Concr. Res.*, 40, 14-26.
153. Ulm, F. (2012). Nano-engineering of concrete. *Arab. J. Sci. Eng.*, 37, 481-488.
154. Dolado, J., Griebel, M. y Hamaekers, J. (2007). A molecular dynamic study of cementitious calcium silicate hydrate (C-S-H) gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3938-3942.
155. Pellenq, R., Kushima, A., Shahsavari, R., van Vliet, K., Buehler, M., Yip, S. y Ulm, F. (2009). A realistic molecular model of cement hydrates. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106, 16102-16107.
156. Dolado, J., Griebel, M., Hamaekers, J. y Heber, F. (2011). The nano-branched structure of cementitious calcium-silicate-hydrate gel. *J. Mater. Chem.*, 21, 4445-4449.
157. Manzano, H., Ayuela, A. y Dolado J. (2007). On the formation of cementitious C-S-H nanoparticles. *J. Comput. Aided. Mater. Des.*, 14, 45-51.
158. Pellenq, R., Lequeux, N. y van Damme, H. (2008). Engineering the bonding scheme in C-S-H: the iono-covalent framework. *Cem. Concr. Res.*, 38, 159-174.

159. Ayuela, A., Dolado, J., Campillo, I. de Miguel Y., Erkizia, E., Sánchez-Portal, D., Rubio, A., Porro, A. y Echenique, P. (2007). Silicate chain formation in the nanostructure of cement-based materials. *J. Chem. Phys.*, 127, 164710.
160. Gmira, A., Zabat, M., Pellenq, R. y van Damme, H. (2004). Microscopic physical basis of the poromechanical behavior of cement-based materials. *Mater. Struct.*, 37, 3-14.
161. Skinner, L., Chae, S., Benmore, C., Wenk, H. y Monteiro, P. (2010). Nanostructure of calcium silicate hydrates in cements. *Phys. Rev. Lett.*, 104, 195502.
162. González-Teresa, R., Morales-Flórez, V., Manzano, H. y Dolado J. (2010). Structural models of randomly packed tobermorite-like spherical particles: a simple computational approach. *Mater. Constr.*, 60, 7-15.
163. Diamond, S. y Lachowski, E. (1980). On the morphology of type III C-S-H gel. *Cem. Concr. Res.*, 10, 703-705.
164. Diamond, S. y Bonen, D. (1993). Microstructure of hardened cement paste-A new interpretation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2993-2999.
165. Diamond, S. (1976). Hydraulic cement pastes: Their structure and properties. En conference on Cement and Concrete Association (2-30). Slough, Reino Unido.
166. Jennings, H., Dalglish, B. y Pratt, P. (1981). Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 567-572.
167. Richardson, I., Groves, G., Brough, A. y Dobson, C. (1993). The carbonation of OPC and OPC/silica fume hardened cement pastes in air under conditions of fixed humidity. *Adv. Cem. Res.*, 5, 81-86.
168. Richardson, I. y Groves, G. (1997). The structure of the calcium silicate hydrates phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends. *J. Mater. Sci.*, 32, 4793-4802.
169. Dai, Z., Tran, T. y Skibsted, J. (2014). Aluminium incorporation in the C-S-H phase of white Portland cement-metakaolin blends studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 2662-2671.
170. Blanco-Varela, M., Martínez-Ramírez, S., Ereña, I., Gener, M. y Carmona, P. (2006) Pozzolanicity of two zeolitic rocks from the Cuban deposits. *Appl. Clay Sci.*, 33, 149-159.
171. Bergold, S., Goetz-Neunhoeffler, F. y Neubauer, J. (2013). Quantitative analysis of C-S-H in hydrating alite pastes by in situ XRD. *Cem. Concr. Res.*, 53, 119-126.
172. Zhang, L., Yamauchi, K., Li, Z., Zhang, X., Ma, H. y Ge, S. (2017). Novel understanding of calcium silicate hydrate from dilute hydration. *Cem. Concr. Res.*, 99, 95-105.

173. Crumbie, A., Pratt, P. y Taylor, H. (1992). The significance of the thermal history for off-shore grouts. En IX International Congress of the Chemistry of Cement (131-137). Nueva Delhi, India.
174. Sáez del Bosque, I., Martínez-Ramírez, S. y Blanco-Varela, M. (2014). FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Constr. Build. Mat.*, 52, 314-323.
175. Escalante-García, I. y Sharp, J. (1999). Variation in the composition of C-S-H gel in Portland cement pastes cured at various temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3237-3241.
176. Thomas, J., Rothstein, D., Jennings, H. y Christensen, B. (2003). Effect of hydration temperature on the solubility behaviour of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, 33, 2037-2047.
177. Groves, G., Brough, A., Richardson, I. y Dobson C. (1991). Progressive changes in the structure of hardened C₃S cement pastes due to carbonation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2891-2896.
178. Castellote, M., Fernandez, L., Andrade, C. y Alonso, C. (2009) Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. *Mater. Struct.*, 42, 515-525.
179. Garbev, K., Stemmermann, P., Black, L., Breen, C., Yarwood, J. y Gasharova, B. (2007). Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part I: Fresh phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 900-907.
180. Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Garbev, K., Stemmermann, P. y Gasharova, B. (2007). Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part II: Carbonated phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 908-917.
181. Rodger, S., Groves, G., Clayden, N y Dobson, C. (1988). Hydration of tricalcium silicate followed by ²⁹Si NMR cross-polarization. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 91-96.
182. Beaudoin, J., Raki, L. y Alizadeh, R. (2009). A ²⁹Si NMR study of modified C-S-H nanostructures. *Cem. Concr. Compos.*, 31, 585-590.
183. Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhardt, G. y Grimmer, A. (1980). Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ²⁹Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4489-4893.
184. Cappelletto, E., Borsacchi, S., Geppi, M., Ridi, F., Fratini, E. y Baglioni, P. (2013). Comb-shaped polymers as nanostructure modifiers of calcium silicate hydrate: A ²⁹Si solid-state NMR investigation. *J. Phys. Chem. C*, 117, 22947-22953.
185. Trapote-Barreira, A., Cama, J. y Soler, J. (2014). Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow-through experiments. *Phys. Chem. Earth*, 70-71, 17-31.

186. Higl, J., Köhler, M. y Lindén, M. (2016). Confocal Raman microscopy as a non-destructive tool to study microstructure of hydrating cementitious materials. *Cem. Concr. Res.*, 88 136-143.
187. Zhang, L., Cheng, X., Hou, D. y Guo, S. (2017). Hydration for the alite mineral: Morphology evolution, reaction mechanism and the compositional influences. *Constr. Build. Mater.*, 155, 413-426.
188. Viallis-Terrisse, H., Nonat, A. y Petit, J. (2001). Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. *J. Colloid Interface Sci.*, 244, 58-65.
189. Harris, A., Manning, M., Tearle, W. y Tweed; C. (2002). Testing of models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels. *Cem. Concr. Res.*, 32, 731-746.
190. Alizadeh, R., Beaudoin, J. y Raki, L. (2011). Mechanical properties of calcium silicate hydrates. *Mater. Struct*, 44, 13-28.
191. Baston, G., Clacher, A., Heath, T., Hunter, F., Smith, V. y Swanton, S. (2012). Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel dissolution and pH buffering in a cementitious near field, *Mineral. Mag.*, 76(8), 3045-3053.
192. Kim, J., Moley, E. y Taha, M. (2013). Nano-mechanical characterization of synthetic calcium-silicate-hydrate (C-S-H) with varying CaO/SiO₂ mixture ratios, *Cem. Concr. Compos.*, 36, 65-70
193. Kunther, W., Ferreiro, S. y Skibsted, J. (2017). Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium-silicate-hydrate binders. *J. Mater. Chem. A*, 5, 17401-17412.
194. Huang, X., Jiang, D. y Tan, S. (2003). Novel hydrothermal synthesis of tobermorite fibers using Ca(II)-EDTA complex precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 123-126.
195. Marty, N., Grangeon, S., Warmont, F. y Lerouge, C. (2015). Alteration of nanocrystalline calcium silicate hydrate (C-S-H) at pH 9.2 and room temperature: a combined mineralogical and chemical study. *Mineral. Mag.*, 97, 437-458.
196. Saito, F., Mi, G. y Hanada, M. (1997) Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. *Solid State Ion.*, 101-103, 37-43.
197. Soyer-Uzun, S., Chae, S., Benmore, C., Wenk, H y Monteiro, P. (2012). Compositional evolution of calcium silicate hydrate (C-S-H) structures by total X-ray scattering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 793-798.
198. Tränkle, S., Jahn, D., Neumann, T., Nicoleau, L., Hüsing, N. y Volkmer, D. (2013). Conventional and microwave assisted hydrothermal synthesis of 11 Å tobermorite. *J. Mater. Chem. A*, 1, 10318-10326.

199. Thompson, S., Day, S., Parker, J., Evans, A. y Tang, C. (2012). Fine-grained amorphous calcium silicate CaSiO₃ from vacuum dried sol-gel-Production, characterization and thermal behaviour. J. Non-Cryst. Solids. 358, 885-892.
200. García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz, J. y Palomo, A. (2012) C-S-H gels: Interpretation of ²⁹Si MAS-NMR spectra. J. Am. Ceram. Soc., 95, 1440-1446.

Capítulo 2.- Objetivos

2.- OBJETIVOS

El componente principal que resulta de la reacción de hidratación del cemento Portland es un silicato cálcico hidratado no estequiométrico y de naturaleza amorfa denominado gel C-S-H. Este compuesto presenta una gran variabilidad en su estructura, composición y morfología dependiendo de variables tales como su forma de síntesis, su relación Ca/Si, la temperatura a la que se ha sintetizado, el tiempo de hidratación y la presencia de iones extraños, entre otras. Teniendo en cuenta que la naturaleza del gel C-S-H afecta directamente a las propiedades que puede desarrollar el cemento, se plantea como objetivo general de la tesis doctoral, **establecer la influencia que pueda tener la relación Ca/Si del silicato cálcico hidratado formado en la hidratación de un cemento, en el posible silicato cálcico anhidro formado cuando dicho gel se somete a un proceso de calentamiento a altas temperaturas.**

Con la finalidad de cumplir este objetivo general, se plantea el desarrollo y la consecución de los siguientes objetivos parciales:

- a) Sintetizar muestras de gel C-S-H y C-S(A)-H con diferentes relaciones Ca/Si mediante el método de la doble descomposición y determinar las cantidades máximas de calcio y de silicio que dichas muestras puedan admitir en su estructura, estableciendo las posibles discrepancias entre los valores teóricos y experimentales.
- b) Estudiar la estabilidad de la estructura del gel C-S-H sintetizado por el método de la doble descomposición cuando se mantiene en contacto con la disolución en la que se sintetizó.
- c) Determinar el efecto que la naturaleza de diferentes fuentes de calcio y silicio puedan tener en la estructura del gel C-S-H formado mediante el método de la doble descomposición. Se utilizará como fuente de silicio un reactivo nanométrico (nanosílice amorfa) con un tamaño inicial más cercano al gel C-S-H final que el metasilicato de sodio usado tradicionalmente en la síntesis. Como fuente de calcio se utilizará dicloruro de calcio ya que es una sal soluble en agua.

d) Estudiar las fases obtenidas en la descomposición/deshidratación de un silicato cálcico hidratado sintetizado con diferentes relaciones Ca/Si y diferentes métodos de síntesis (doble descomposición e hidrotermal), por efecto de la irradiación con un láser continuo de CO₂. Asimismo, también se estudiarán las fases formadas en la descomposición/deshidratación de un cemento Portland CEM I.

Capítulo 3.- Materiales y métodos

3.- MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.- MATERIALES

Los reactivos que se utilizaron para llevar a cabo la síntesis de las diferentes muestras de gel C-S-H y gel C-S(A)-H fueron los siguientes:

- Metasilicato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de la marca Aldrich con una pureza superior al 95 %.
- Nanosílice precipitada amorfa ($n\text{-SiO}_2$) del tipo Ebrosil PD proporcionada por la empresa EQIL, con un contenido en SiO_2 amorfo de aproximadamente el 90 % y una superficie específica de $371 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. La $n\text{-SiO}_2$ se caracterizó a través de ^{29}Si NMR (Figura 1).

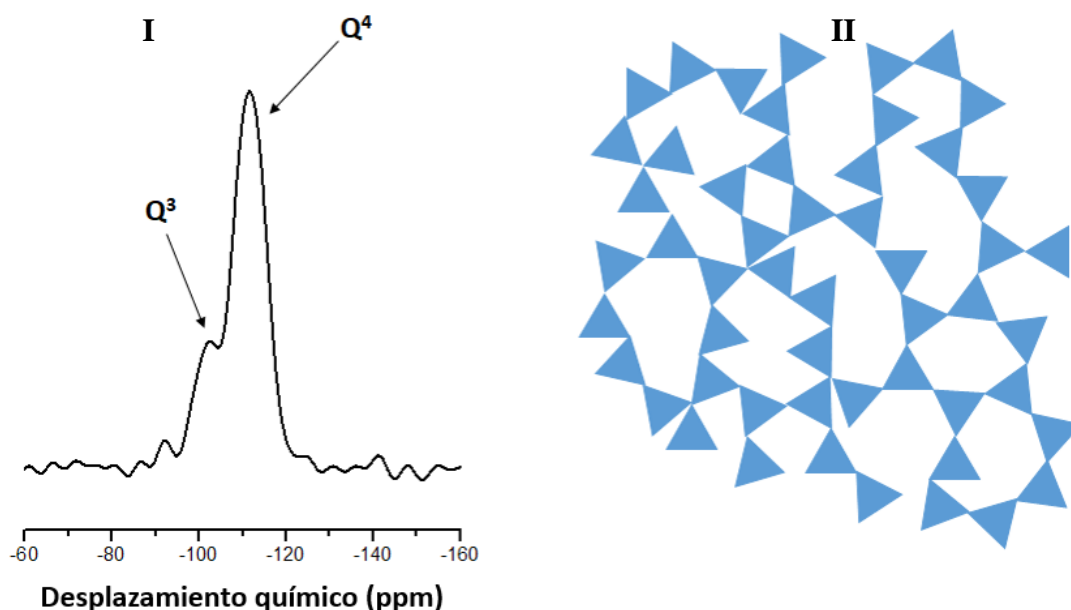


Figura 1. I. Espectro ^{29}Si NMR de la $n\text{-SiO}_2$ donde pueden observarse señales relativas a unidades Q^3 y Q^4 y II. Representación esquemática de la misma.

- Nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de la marca Panreac con una pureza del 98 %.

- Dicloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de la marca Merck con una pureza del 99.5 %.
- Nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) de la marca Aldrich con una pureza superior al 98 %.
- Hidróxido de sodio (NaOH) de la marca Aldrich con una pureza superior al 98 %.
- Agua Milli-Q descarbonatada, para lo cual se calienta a 105 °C durante una hora, se tapa y se deja enfriar hasta que alcanza temperatura ambiente.

3.2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La síntesis de las muestras de gel C-S-H y gel C-S(A)-H se realizó en una caja de guantes con atmósfera inerte de argón (Figura 2) para evitar la carbonatación de las mismas. De este modo, se asegura que el calcio libre en la disolución reaccione con los aniones silicato para formar los geles correspondientes, y no con el dióxido de carbono atmosférico para formar carbonato de calcio.



Figura 2. Caja de guantes para la síntesis de los diferentes geles en atmósfera de argón.

3.2.1.- Muestras de gel C-S-H

La preparación de las muestras de gel C-S-H se realizó a través de la metodología de la doble descomposición, la cual está ampliamente recogida en la bibliografía.¹⁻⁴ En nuestro caso, se ha realizado una modificación de la metodología de la doble descomposición, y se han utilizado $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $n\text{-SiO}_2$ como materiales de partida. Es necesario destacar que cuando se utilizó la $n\text{-SiO}_2$ como reactivo en la síntesis del gel C-S-H, se disolvió durante un día en agua descarbonatada cuyo pH se había ajustado previamente a 12.0 con NaOH. En la Tabla 1 se resumen las muestras sintetizadas, su relación Ca/Si, las cantidades de los reactivos utilizados para su síntesis y las variaciones que se hayan realizado en el proceso a partir de la metodología original.

La nomenclatura de las muestras se ha realizado de la siguiente forma. En primer lugar, se utilizan los nombres CSH o CS(A)H dependiendo del tipo de gel que se haya sintetizado, el subíndice indica la relación Ca/Si de los mismos y finalmente, el superíndice hace referencia al tiempo de reacción o lixiviación, siendo *d* los días y *w* las semanas. Una *n* o Cl delante del nombre se utiliza para señalar que esas muestras fueron sintetizadas con $n\text{-SiO}_2$ o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

Tabla 1. Cantidades de los materiales de partida (mol) y relación Ca/Si_{th} (C-S-H).

Muestra	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$n\text{-SiO}_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ca/Si _{th}
CSH _{1.0} ^{1w}	0.50	-	1.00	-	1.0
CSH _{1.0} ^{2w}	0.50	-	1.00	-	1.0
CSH _{1.0} ^{3w}	0.50	-	1.00	-	1.0
CSH _{1.0} ^{4w}	0.50	-	1.00	-	1.0
CSH _{0.5} ^{1d}	1.00	-	0.50	-	0.5
CSH _{0.6} ^{1d}	1.00	-	0.60	-	0.6
CSH _{0.8} ^{1d}	1.00	-	0.80	-	0.8
CSH _{1.0} ^{1d}	0.50	-	0.50	-	1.0
CSH _{1.1} ^{1d}	0.50	-	0.55	-	1.1
CSH _{1.3} ^{1d}	0.50	-	0.65	-	1.3
CSH _{1.5} ^{1d}	0.50	-	0.75	-	1.5
CSH _{1.6} ^{1d}	0.50	-	0.80	-	1.6
CSH _{1.8} ^{1d}	0.50	-	0.90	-	1.8
CSH _{2.0} ^{1d}	0.50	-	1.00	-	2.0
CSH _{1.0} ^{1d}	1.00	-	1.00	-	1.0
Cl-CSH _{1.0} ^{1d}	1.00	-	-	1.00	1.0
<i>n</i> -CSH _{1.0} ^{1d}	-	1.00	1.00	-	1.0
<i>n</i> -Cl-CSH _{1.0} ^{1d}	-	1.00	-	1.00	1.0

A continuación, se describe el proceso para sintetizar una muestra de gel C-S-H de relación Ca/Si 1.0 por dicho método, usando $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como fuentes de silicio y calcio respectivamente. En primer lugar, en una caja de guantes bajo atmósfera de argón (Figura 2), se añaden a un erlenmeyer 0.5 mol de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se disuelven en 16 mL de agua descarbonatada con la ayuda de una placa magnetoagitadora. Una vez disuelto, se añade gota a gota, una disolución de 0.5 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 2 mL de agua descarbonatada, momento en el cual se observa la formación de un precipitado gelatinoso de color blanco. A continuación, se adiciona gota a gota, una disolución de NaOH para basificar el medio de reacción hasta un valor de pH de 12.0. La reacción se mantiene con agitación constante y a temperatura ambiente durante un día para favorecer la completitud de la misma. Al cabo de un día, se para la agitación y, una vez que las muestras se han dejado reposar durante ocho horas, se toman con una pipeta 5 mL de los líquidos sobrenadantes y se guardan en un vial para un posterior análisis de los mismos por ICP-OES. Finalmente, se sacan las muestras de la caja de guantes y se filtran las disoluciones restantes en un kitasato provisto de un sistema de filtrado Millipore (Figura 3). El sólido se lava con agua (3 veces con 5 mL) y etanol (3 veces con 5 mL), y se guarda en un vial dentro de un desecador.



Figura 3. Sistema de filtrado Millipore.

3.2.2.- Muestras de gel C-S(A)-H

La síntesis de geles C-S(A)-H se realizó mediante la metodología de la doble descomposición recogida en la bibliografía.⁵⁻⁸ A continuación, se describe el proceso para sintetizar una muestra gel C-S(A)-H de relación Ca/Si 1.0 por dicho método, utilizando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como fuentes de aluminio, silicio y calcio respectivamente. En la Tabla 2 se resumen las muestras sintetizadas, la relación Ca/Si de las mismas, las cantidades de los reactivos utilizados para su síntesis y las variaciones que se hayan realizado en el proceso a partir de la metodología original.

En primer lugar, en una caja de guantes bajo atmósfera de argón (Figura 2), se añaden a un erlenmeyer 0.015 mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se disuelven en 8 mL de agua descarbonatada, con la ayuda de una placa magnetoagitadora. Una vez disuelto, se añade gota a gota, una disolución de 0.5 mol de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 8 mL de agua descarbonatada y a continuación, se adiciona otra disolución de 0.5 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 2 mL de agua descarbonatada, momento en el cual se observa la formación de un precipitado gelatinoso de color blanco. El resto del proceso es idéntico al descrito en la síntesis del gel C-S-H.

Tabla 2. Cantidades de los materiales de partida (mol) y relación Ca/Si_{th} (C-S(A)-H).

Muestra	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ca/Si_{th}
CS(A)H _{0.5} ^{1d}	0.030	1.00	0.50	0.5
CS(A)H _{0.6} ^{1d}	0.030	1.00	0.60	0.6
CS(A)H _{0.8} ^{1d}	0.030	1.00	0.80	0.8
CS(A)H _{1.0} ^{1d}	0.015	0.50	0.50	1.0
CS(A)H _{1.1} ^{1d}	0.015	0.50	0.55	1.1
CS(A)H _{1.3} ^{1d}	0.015	0.50	0.65	1.3
CS(A)H _{1.5} ^{1d}	0.015	0.50	0.75	1.5
CS(A)H _{1.6} ^{1d}	0.015	0.50	0.80	1.6
CS(A)H _{1.8} ^{1d}	0.015	0.50	0.90	1.8
CS(A)H _{2.0} ^{1d}	0.015	0.50	1.00	2.0

3.2.3.- Muestras sintetizadas para la irradiación con láser de CO₂

La irradiación de las muestras se realizó al aire con un láser continuo (CW) de CO₂ (Synard Firestar t80, Mukilteo, WA) que emite a una longitud de onda de 10.591 μm .^{9,10}

La máxima potencia de este láser es de 100 W, la cual se evaluó con un medidor de potencia Synard PW-250 (Mukilteo, WA) (Figura 4). El haz láser se dirigió, sin enfocar, directamente sobre la superficie de la muestra usando espejos recubiertos de oro.

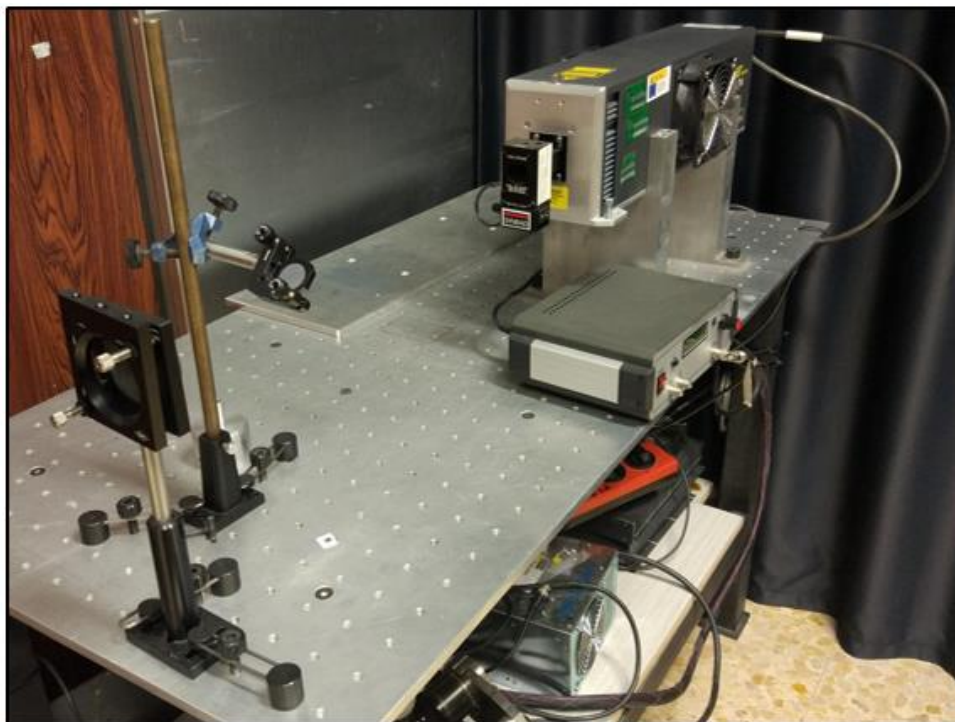


Figura 4. Láser CW CO₂ para la irradiación de las diferentes muestras.

3.2.3.1.- Pastillas de gel C-S-H

Las muestras de gel C-S-H se sintetizaron siguiendo la metodología de la doble descomposición descrita anteriormente. A continuación, se hicieron pastillas de los sólidos usando una prensa y un molde de acero inoxidable de 16 mm de diámetro. En primer lugar, se operó con una configuración de carga de 5000 kg a vacío durante 10 minutos y a continuación, con 10000 kg a vacío durante otros 10 minutos.

La nomenclatura de estas muestras se ha realizado de la siguiente manera. En primer lugar, se utilizan los nombres CSH, C₂SH y OPC dependiendo del tipo de material que se haya utilizado en la irradiación, el subíndice indica, si procede, la relación Ca/Si de las mismas y finalmente, el superíndice hace referencia a la potencia utilizada, la cual está separada del tiempo de irradiación por un guión. Una CV delante del nombre se utiliza para señalar que esas muestras fueron sintetizadas con ceniza volante (Tabla 3).

3.2.3.2.- Pastillas de C_2SH

La síntesis de C_2SH se realizó mediante reacción directa a través de tratamiento hidrotermal.¹¹ Las muestras se sintetizaron utilizando materiales de partida diferentes, en una de ellas se utilizó SiO_2 y CaO como fuentes de silicio y calcio respectivamente, mientras que en la otra únicamente se empleó una ceniza volante (CV) previamente caracterizada a través de fluorescencia de rayos X (19.4 % SiO_2 , 37.6 % CaO , 11.2 % Al_2O_3 , 3.0 % Fe_2O_3 , 3.9 % SO_3 y 22.1 % de pérdida al fuego a 1000 °C). En primer lugar, se añadieron a un reactor de teflón para síntesis hidrotermal los sólidos y el agua descarbonatada en una relación agua/sólido de 3.0. En el caso de utilizar SiO_2 y CaO , la relación Ca/Si entre ambos reactivos era 2.0. A continuación, se realizó el tratamiento hidrotermal en un medio 1 M de NaOH, activándose la mezcla a 200 °C durante 4 horas con agitación constante. Una vez finalizado el proceso, el reactor se enfrió, y el sólido obtenido se filtró y se secó a 80 °C.

Finalmente, se hicieron pastillas de los sólidos usando una prensa y un molde de acero inoxidable de 16 mm de diámetro. En primer lugar, se operó con una configuración de carga de 5000 kg a vacío durante 10 minutos y a continuación, con 10000 kg a vacío durante otros 10 minutos.

Tabla 3. Potencias (W) y tiempos de irradiación (s) usados en las muestras irradiadas.

Muestra	Potencia	Tiempo de irradiación
$CSH_{0.5}^{6-2}$	6	2
$CSH_{1.0}^{6-2}$	6	2
$C_2SH_{2.0}^{6-2}$	6	2
$CV-C_2SH_{2.0}^{6-2}$	6	2
OPC^{14-5}	14	5
OPC^{20-5}	20	5
OPC^{30-5}	30	5
OPC^{50-5}	50	5
OPC^{70-5}	70	5
OPC^{78-5}	78	5
OPC^{86-5}	86	5

3.2.3.3.- Probetas de mortero de cemento

Las muestras se sintetizaron a partir de un cemento Portland CEM I previamente caracterizado a través de fluorescencia de rayos X (18.5 % SiO₂, 57.75 % CaO, 4.55 % Al₂O₃, 3.50 % Fe₂O₃, 7.69 % SO₃ y 3.50 % de pérdida al fuego a 1000 °C), y de un árido que contenía un 98.92 % de SiO₂. En primer lugar, se mezclaron los materiales de partida usando una relación agua/cemento y cemento/árido de 0.25 y 1/3 respectivamente. A continuación, se conformaron probetas de dimensiones 1×1×6 cm y se curaron durante 50 días a 21 °C con una humedad relativa del 99 %. Finalmente, se dejaron al aire durante un tiempo aproximado de 5 años para asegurar la formación del gel C-S-H.¹²

3.3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este apartado se recogen las diferentes técnicas experimentales utilizadas para llevar a cabo el estudio y la caracterización de las muestras.

3.3.1.- Espectroscopía micro-Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva utilizada para estudiar, fundamentalmente, los modos vibracionales y rotacionales de las sustancias. Este tipo de espectroscopía se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz monocromática, la cual proviene generalmente de un láser que emite en el rango del visible, el infrarrojo cercano o el ultravioleta cercano. La luz que ha sido dispersada de forma inelástica experimenta ligeros cambios de frecuencia, los cuales son característicos de la muestra analizada.

El efecto Raman tiene lugar cuando la luz monocromática incide sobre una molécula e interactúa con su nube electrónica. El fotón incidente excita a un electrón a un estado electrónico virtual, y éste puede relajarse de dos formas diferentes (Figura 5):

- a) Dispersión elástica o Rayleigh: El fotón emitido tiene la misma frecuencia que el fotón incidente.
- b) Dispersión inelástica: El fotón emitido no posee las mismas características que el incidente, lo cual puede deberse a dos fenómenos de dispersión diferentes. Uno de ellos, denominado dispersión Stokes, consistente en que la frecuencia del fotón emitido es

menor que la del fotón incidente, mientras que el otro fenómeno, denominado dispersión anti-Stokes, se basa en que la frecuencia de la radiación dispersada es mayor.

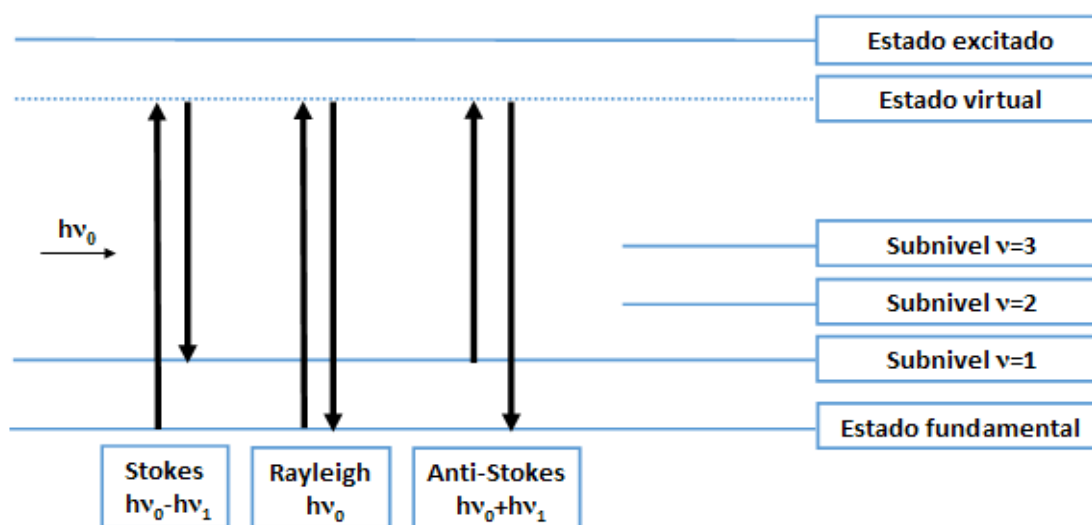


Figura 5. Diagrama de Jablonsky que muestra los niveles de energía y las transiciones implicadas en la señal Raman.

Para que una molécula exhiba efecto Raman es necesario que se produzca un cambio en su polarizabilidad. Este parámetro puede definirse como la tendencia de una distribución de cargas a ser distorsionada debido a un campo eléctrico externo, lo cual produce un momento dipolar que puede definirse según esta ecuación:

$$\mu = \alpha E \quad [1]$$

En la ecuación [1] μ es el momento dipolar, α la polarizabilidad y E el campo eléctrico. Los análisis micro-Raman se realizaron con un microscopio Renishaw Invia. Las líneas láser de excitación usadas fueron 532 nm (Láser Renishaw Nd:YAG) y 785 nm (Láser de diodo), con una potencia máxima de salida de 50 mW y 25 mW respectivamente. No obstante, las potencias utilizadas para realizar el registro de los espectros fueron de 25 mW para la línea de 532 nm y 12.5 mW para la línea de 785 nm. Se empleó una resolución espacial de 4 cm^{-1} y un tiempo de exposición de 10 s. Además, se realizaron 20 acumulaciones por espectro para aumentar la relación señal/ruido.

3.3.2.- Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja es una técnica, al igual que la espectroscopía Raman, usada para estudiar los modos vibracionales de las sustancias, por lo que la información que se obtenga de ambas será similar y complementaria. La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias poseen frecuencias de vibración características, las cuales dependen de la geometría molecular y las masas atómicas entre otros factores. Cuando sobre una molécula incide radiación electromagnética con una energía capaz de excitar una determinada frecuencia de vibración, se produce una transición entre niveles vibracionales, la cual es característica de la muestra analizada (Figura 6).

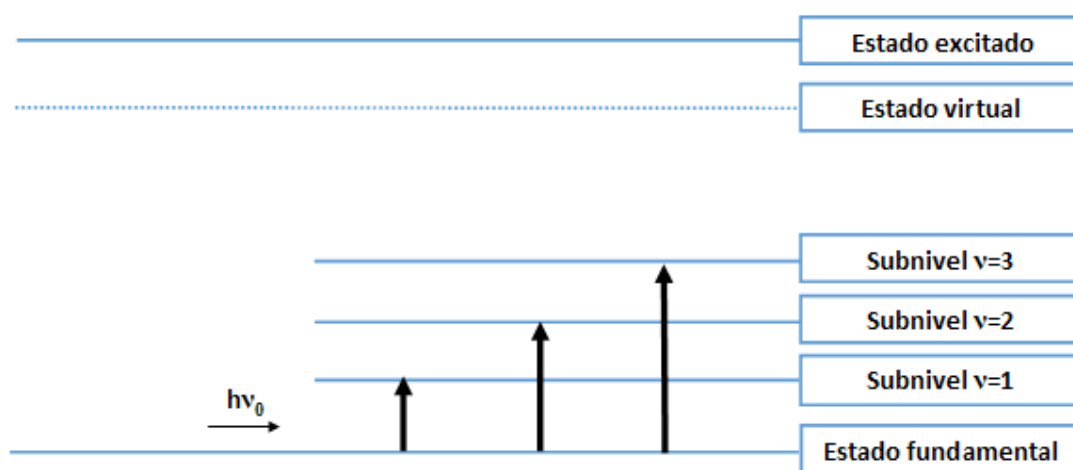


Figura 6. Diagrama de Jablonsky que muestra los niveles de energía y las transiciones implicadas en la señal infrarroja.

Las moléculas absorberán radiación infrarroja cuando su momento dipolar interactúe con el campo eléctrico de la radiación electromagnética. Este parámetro puede definirse como el producto de la carga por la distancia según la siguiente ecuación:

$$\mu = qd \quad [2]$$

En la ecuación [2] μ es el momento dipolar, q la carga eléctrica y d la distancia que separa las cargas.

Los análisis de espectroscopía infrarroja se llevaron a cabo mediante un espectrómetro FTIR Bruker IFS66, que realizaba 1000 escaneos, una fuente Global y un detector DTGS. Se hicieron pastillas de las muestras en medio bromuro potásico con una relación muestra/KBr de 1/200, utilizando una prensa y un molde acero inoxidable de 16 mm de diámetro. En primer lugar, se operó con una configuración de carga de 10000 kg durante 5 minutos y a continuación, con 10000 kg a vacío durante otros 10 minutos.

3.3.3.- Resonancia magnética nuclear de ^{29}Si

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica basada directamente en las propiedades mecanocuánticas de los núcleos atómicos. Solamente los núcleos formados por un número impar de protones o neutrones, tendrán un espín nuclear mayor que cero, y serán susceptibles de interaccionar con un campo magnético externo.

En ausencia de un campo magnético, los espines de los núcleos se orientan totalmente al azar y energéticamente, están degenerados. No obstante, al aplicar un campo magnético, se forman dos estados energéticos denominados α , de mínima energía y con los espines orientados en la dirección del campo magnético, y β , un estado de mayor energía en el que los espines se orientan en la dirección contraria a dicho campo. Estos estados α y β están separados por una diferencia de energía que depende del campo magnético aplicado (Figura 7).

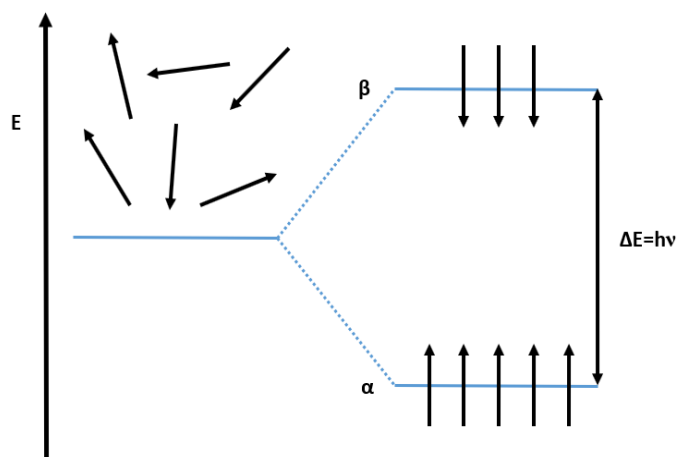


Figura 7. Diagrama de energía que representa el ordenamiento de los espines nucleares sin y al aplicar un campo magnético (desdoblamiento en niveles α y β).

Una vez aplicado el campo magnético, la muestra se irradia con un pulso de radiofrecuencias a una frecuencia determinada denominada frecuencia de Larmor, produciéndose transiciones entre los estados α y β . Al finalizar dicho pulso de radiofrecuencias los núcleos vuelven a su estado inicial emitiendo la energía absorbida entre dichos estados según la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 \quad [3]$$

En la ecuación [3] ΔE es la variación de energía, γ la constante giromagnética, \hbar la constante de Planck y B_0 el campo magnético.

El núcleo de ^{29}Si posee un espín nuclear de 1/2, lo que le da la capacidad de poseer espectro de resonancia magnética nuclear. No obstante, su baja abundancia relativa, su débil constante giromagnética y sus largos tiempos de relajación hacen que los experimentos sean de larga duración.

La ^{29}Si NMR proporciona espectros con señales a distintos desplazamientos químicos en función del grado de conectividad de las estructuras estudiadas (Figura 8).¹³

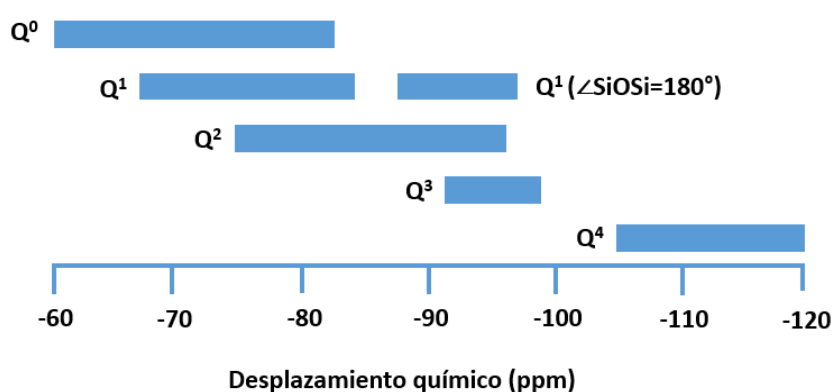


Figura 8. Desplazamientos químicos para unidades $[\text{SiO}_4]$ con diferente grado de polimerización.

Las muestras se analizaron con un espectrómetro Bruker Avance-400 (9.4 T) con unos valores típicos de velocidad de rotación de 5 kHz, una longitud de pulso de 3 μs y un tiempo de espera de 20 s. Se registraron 3000 escaneos y los desplazamientos químicos del ^{29}Si se calcularon con respecto al tetrametilsilano.

3.3.4.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Los análisis térmicos reúnen un conjunto de técnicas que comprenden el estudio de la evolución de las propiedades de una sustancia cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas.

El análisis termogravimétrico estudia la variación de masa de una sustancia en función de la temperatura y del tiempo mientras se somete a un calentamiento controlado en una atmósfera determinada. La representación gráfica y los cálculos posteriores permiten obtener resultados cuantitativos al relacionar las variaciones de peso con la estequiometría de la reacción. También se suele utilizar la termogravimetría diferencial, la cual consiste en la representación de la derivada de la curva de termogravimetría en función del tiempo o la temperatura. Esta gráfica sirve de ayuda a la hora de detectar procesos solapados e identificar con mayor claridad las temperaturas inicial y final de los mismos.

El análisis térmico diferencial mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una sustancia de referencia en función de la temperatura y del tiempo cuando se someten ambas al mismo calentamiento en las mismas condiciones. La diferencia de temperatura observada puede traducirse a un flujo de calor que permite distinguir, cualitativamente, entre transiciones exotérmicas, si la sustancia cede calor al medio, o endotérmicas, si es el medio el que cede calor a la sustancia.

Los análisis DTA/TG se realizaron en un equipo Q600 de TA Instruments. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min y las muestras se calentaron en atmósfera de aire y nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

3.3.5.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es un método no destructivo utilizado para estudiar la estructura cristalina de muestras sólidas. Esta técnica consiste en irradiar una sustancia con rayos X, de modo que las cortezas electrónicas de los átomos que la forman interactúan con dicha radiación, dispersándola mediante procesos elásticos e inelásticos. La parte dispersada elásticamente es la que forma el difractograma característico, por lo que éste depende de su estructura cristalina y de su composición química.

Las sustancias cristalinas tienen dispuestos sus átomos en planos cristalográficos. Cuando un haz de rayos X alcanza dichos átomos reemiten la radiación en todas las direcciones provocando procesos de interferencia constructiva y destructiva (Figura 9).

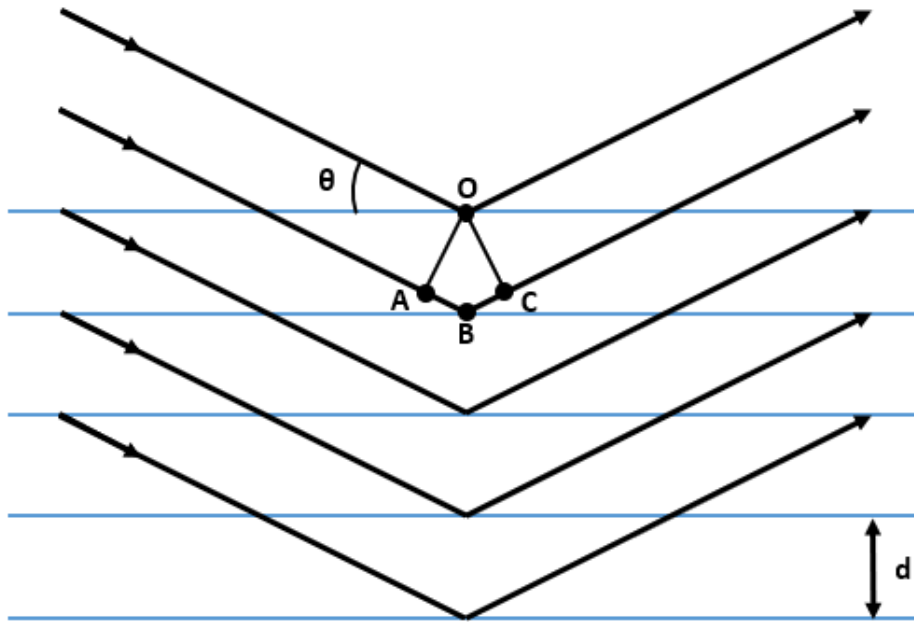


Figura 9. Diagrama para la deducción de la ley de Bragg por diferencia de camino óptico entre los planos de un cristal.

La interferencia constructiva se expresa a través de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [4]$$

En la ecuación [4] n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo formado entre la radiación incidente y los planos de difracción.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance equipado con un tubo de rayos X con ánodo de cobre ($K\alpha=1.54056 \text{ \AA}$) que opera a 40 kV y 30 mA, un generador de alta tensión de 2.2 kW y un detector Lynxeye. El registro se realizó entre 5-60° en un periodo de 24 minutos.

3.3.6.- Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión se basa en la utilización de un haz de electrones para amplificar y visualizar una muestra que no podría observarse a través de un microscopio óptico, debido a su baja resolución.

Los microscopios electrónicos de transmisión constan de una fuente de electrones que puede ser de hexaboruro de lantano (LaB_6) o wolframio. Una vez generado el haz de electrones, éste pasa a través de un sistema de lentes magnéticas que lo enfocan y dirigen hacia la muestra, la cual es atravesada por el haz (Figura 10).

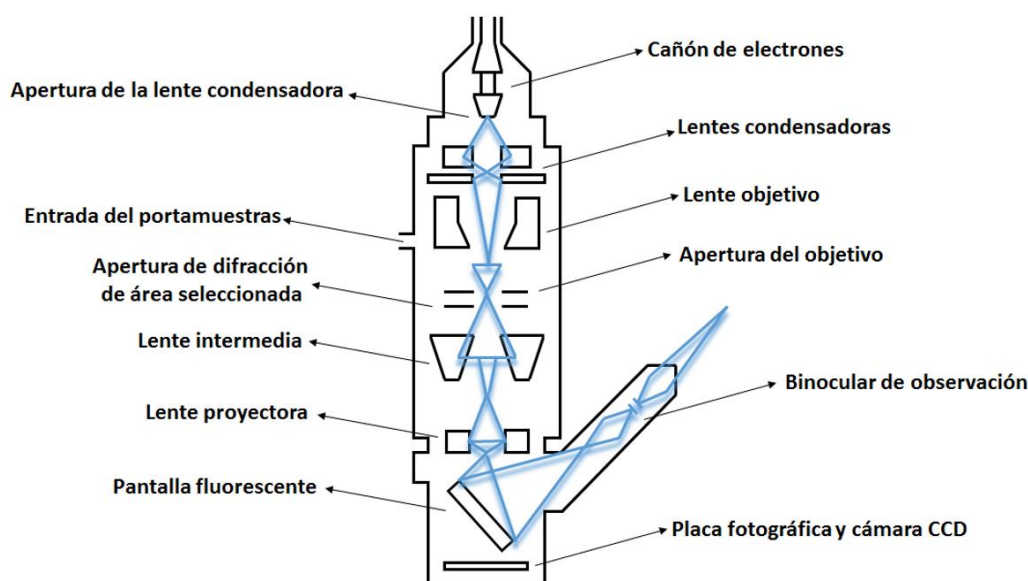


Figura 10. Diagrama general de un microscopio electrónico.

Los electrones atraviesan el primer conjunto de lentes condensadoras produciendo un punto con un diámetro inferior a $1\ \mu\text{m}$, el cual actúa como imagen para el siguiente conjunto de lentes que focalizan el haz de electrones hacia la muestra. Las aperturas de las lentes se encargan de fijar el camino del haz de electrones e impiden la difusión del gas inerte hacia la cámara donde se encuentra el cañón de electrones.

Los electrones difractados que han atravesado la muestra generan un difractograma que se transforma en imagen, el cual no es más que la proyección, en una pantalla fluorescente, de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Adicionalmente, el microscopio posee una cámara fotográfica que está situada debajo de la pantalla fluorescente. Esta pantalla está sujeta por un lado, y al quitar el paso del

haz de electrones, la imagen se centra sobre la película fotográfica. La imagen puede formarse en campo claro si se utilizan el haz central y algunos de los haces difractados, o en campo oscuro cuando sólo se utiliza uno de los haces difractados.

Para llevar a cabo la observación del tamaño y la forma de las muestras se utilizó un microscopio Hitachi S-8000 operando a 30 kV. Las muestras se dispersaron al 10 % en agua mediante ultrasonidos y se depositó una gota en una rejilla de cobre recubierta de carbono.

3.3.7.- Microscopía electrónica de barrido acoplada a microanálisis por dispersión de energía de rayos X

La microscopía electrónica de barrido se basa en la utilización de un haz de electrones para amplificar, observar y caracterizar muestras de escala nanométrica, las cuales no podrían observarse a través de un microscopio óptico.

El funcionamiento de los microscopios electrónicos de barrido es muy similar al de los microscopios electrónicos de transmisión. Una vez que se ha generado el haz de electrones, éste pasa a través de un sistema de lentes magnéticas que lo enfocan y dirigen hacia la muestra, la cual es barrida por el haz. Sin embargo, en la microscopía electrónica de barrido se analizan dos tipos de señales: las producidas por los electrones secundarios y las generadas por los electrones retrodispersados. Ambas señales varían siguiendo las diferencias en la topografía de la superficie, proporcionando de este modo, una imagen de la misma.

Los electrones secundarios poseen una baja energía y son emitidos por los átomos de la muestra debido al impacto de los electrones del haz. La emisión de estos electrones está confinada en un volumen cercano al área de impacto del haz, por lo que su análisis permite la obtención de imágenes de la topografía de la superficie con una alta resolución y un buen contraste gracias al elevado número de electrones emitidos. Por otra parte, el haz incidente provoca la emisión de electrones retrodispersados, de alta energía, que han sido reflejados por colisiones con los átomos de la muestra. El análisis de la información que proporcionan estos electrones permite distinguir entre diferentes tipos de materiales, ya que la eficiencia de emisión se incrementa al aumentar el número atómico. En general, los electrones retrodispersados suministran una información que si bien es más completa y de mayor interés que la que se obtiene a partir de los electrones secundarios, cuenta con una menor resolución.

La potencialidad de los microscopios electrónicos de barrido suele verse incrementada con el acoplamiento de los mismos a otras técnicas que permitan el análisis composicional de la muestra, como es el caso del microanálisis por dispersión de energía de rayos X. Esta técnica analiza la energía de los rayos X característicos de los diferentes elementos que componen la muestra, los cuales son emitidos debido al impacto del haz de electrones con la misma. Así, se pueden estimar concentraciones relativas de distintos elementos sobre la superficie de la muestra.

La visualización del tamaño y la forma de las muestras se realizó gracias a un microscopio Hitachi S-480, operando a 20 kV, acoplado a un detector Bruker X-Flash 5030 para el análisis composicional por dispersión de energía de rayos X. Las muestras se sujetaron al soporte metálico con un adhesivo conductor y la superficie se metalizó con una lámina de carbono.

3.4.- BIBLIOGRAFÍA

1. Chen, J., Thomas, J., Taylor, H. y Jennings, H. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1499-1519.
2. Thompson, S., Day, S., Parker, J., Evans, A. y Tang, C. (2012). Fine-grained amorphous calcium silicate CaSiO₃ from vacuum dried sol-gel-production, characterization and thermal behaviour. *J. Non-Cryst. Solids*, 358, 885-892.
3. Hunnicutt, W., Struble, L. y Mondal, P. (2017). Effect on synthesis procedure on carbonation of calcium-silicate-hydrate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 100, 3736-3745.
4. Li, H., Du, T., Xiao, H. y Zhang, Q. (2017). Crystallization of calcium silicate hydrates on the surface of nanomaterials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 100, 3227-3238.
5. Sun, G., Young, J. y Kirkpatrick, R. (2006). The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cem. Concr. Res.*, 36, 18-29.
6. Houston, J., Maxwell, R. y Carroll, S. (2009). Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochem. Trans.*, 10, 1-14.
7. Myers, R., L'Hôpital, E., Provis, J. y Lothenbach, B. (2015). Effect of temperature and aluminum on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions. *Cem. Concr. Res.*, 68, 83-93.
8. Kapeluszna, E., Kotwica, Ł., Różycka, A. y Gołek, Ł. (2017). Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Constr. Build. Mater.*, 155, 643-653.
9. Martín-Crespo, T., Lozano-Fernández, R. y González-Laguna, R. (2009). The fulgurite of Torre de Moncorvo (Portugal): Description and analysis of the glass. *Eur. J. Miner.*, 21, 783-794.
10. Martínez-Ramírez, S., Díaz, L. y Camacho, J. (2013). CW CO₂-laser-induced formation of fulgurite on lime-pozzolan mortar. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96, 2824-2830.
11. Guerrero, A., Goñi, S., Campillo, I y Moragues, A. (2004). Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3209-3213.
12. Marie Curie Action (Early Stage Training). (2008) Advanced research training on the conservation of cultural heritage. Recuperado de: http://www.rtphc.csic.es/PDF/act_1.pdf
13. Magi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G. y Grimmer, A. (1984). Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *J. Phys. Chem.*, 88, 1518-1522.

Capítulo 4.- Resultados y discusión

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- SÍNTESIS DE GELES C-S-H Y C-S(A)-H CON DIFERENTE RELACIÓN Ca/Si

La estructura del gel C-S-H puede presentar variaciones dependiendo del método por el cual se haya llevado a cabo su síntesis, y los resultados no son extrapolables de un método a otro.¹ Adicionalmente, a pesar de que muchos autores determinan la relación Ca/Si teórica del gel C-S-H a partir de las cantidades de los materiales de partida añadidas para su síntesis,²⁻¹⁰ ésta no tiene porqué ser la que presente el gel C-S-H final, y además, no todos los autores determinan la relación Ca/Si real del mismo.¹¹⁻¹⁹ Estos dos hechos unidos a la propia variabilidad, inherente al gel C-S-H, hacen que sea difícil explicar las modificaciones que puedan tener lugar en la estructura de este compuesto.

Para estudiar las relaciones Ca/Si experimentales de los geles C-S-H y C-S(A)-H, se sintetizaron, mediante el método de la doble descomposición, diez muestras de gel C-S-H ($\text{CSH}_{0.5}^{\text{ld}}\text{-CSH}_{2.0}^{\text{ld}}$) y diez muestras de gel C-S(A)-H ($\text{CS(A)}_{0.5}^{\text{ld}}\text{-CS(A)}_{2.0}^{\text{ld}}$) (según lo establecido en los apartados 3.2.1 y 3.2.2). Una vez finalizadas las reacciones, los sólidos se caracterizaron con la ayuda de espectroscopía micro-Raman y FTIR, mientras que el análisis de los líquidos se llevó a cabo a través de ICP-OES.

Mediante el análisis de los líquidos, y siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía,²⁰ se cuantificaron las concentraciones de calcio y silicio que no habían reaccionado y que, por lo tanto, no habían entrado a formar parte de la estructura de los geles C-S-H o C-S(A)-H. La relación Ca/Si experimental se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$Ca/Si_{\text{exp}} = \frac{Ca_0 - Ca_{\text{ICP}}}{Si_0 - Si_{\text{ICP}}} \quad [1]$$

En la ecuación [1] Ca_0 y Si_0 son las concentraciones iniciales de calcio y silicio añadidas para la síntesis de los geles y, Ca_{ICP} y Si_{ICP} son las concentraciones de calcio y silicio determinadas por ICP-OES (Tabla 1). A consecuencia de que la reacción se ha desarrollado en un medio inerte y que el filtrado de la disolución final se ha llevado a cabo en dicho medio, el calcio y el silicio presentes en las disoluciones analizadas por

ICP-OES serán los que no se han incorporado a los diferentes geles. De este modo, esta técnica nos permitiría calcular la relación Ca/Si experimental de los geles formados.

En la Tabla 1 se muestran las relaciones Ca/Si iniciales (Ca/Si_{th}) y las que se obtienen después de restar la concentración de calcio y silicio en los líquidos formadores ($\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$), observándose diferencias entre ambas relaciones Ca/Si. Así, las relaciones $\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$ varían estrictamente entre 0.7-1.0 para el gel C-S-H y entre 0.7-0.9 para el gel C-S(A)-H. Solamente en los casos en los que la relación Ca/Si experimental es 1.0 o próxima a 1.0 ambas relaciones Ca/Si son coincidentes.

Tabla 1. Concentraciones de calcio y silicio (ppm) determinadas por ICP-OES y relaciones Ca/Si teórica y experimentales para los geles C-S-H y C-S(A)-H.

Ca/Si_{th}	Gel C-S-H			Gel C-S(A)-H		
	Ca_{ICP}	Si_{ICP}	$\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$	Ca_{ICP}	Si_{ICP}	$\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$
0.5	1.6	455.0	0.7	2.7	581.2	0.9
0.6	1.3	250.6	0.7	49.1	374.9	0.8
0.8	1.2	40.8	0.8	36.5	94.1	0.8
1.0	49.3	19.0	1.0	184.0	21.1	0.9
1.1	96.4	9.2	1.0	253.1	13.5	0.9
1.3	328.9	4.0	1.0	509.3	13.5	0.8
1.5	517.8	2.2	1.0	791.1	15.4	0.7
1.6	624.3	2.0	1.0	830.7	12.4	0.8
1.8	837.3	1.4	1.0	1157.4	11.2	0.7
2.0	1171.6	1.6	0.8	1314.8	11.9	0.7

En la Figura 1 se muestran las relaciones $\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$ de ambos geles junto con la relación Ca/Si_{th} de los mismos, en la cual se pueden observar claramente discrepancias. Cuando las relaciones Ca/Si_{th} son inferiores a 0.8, los valores experimentales son superiores a los teóricos, mientras que éstos son inferiores para valores Ca/Si_{th} superiores a 0.8 ó 1.0 en los geles C-S(A)-H y C-S-H respectivamente.

Se puede observar que a través del método de la doble descomposición se obtienen geles con una relación $\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$ que siempre oscila entre 0.7-1.4.^{4-6,21} Mediante otros métodos de síntesis como el hidrotérmico^{1,8,22,23} se obtienen relaciones $\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$ que varían entre 0.6-1.2, y usando el método mecanoquímico^{11,14,24} no se ha determinado la relación $\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$. Adicionalmente, algunos autores admiten que al sobrepasar la relación Ca/Si_{th} de 1.0 comienzan a precipitar portlandita y/o calcita.²⁵ Por consiguiente, siempre

que se utiliza uno de estos métodos para llevar a cabo la síntesis de los geles C-S-H o C-S(A)-H con relaciones $\text{Ca}/\text{Si}_{\text{th}}$ superiores a 1.0, la relación $\text{Ca}/\text{Si}_{\text{exp}}$ será más baja.²⁶⁻³⁰ Los modelos que se utilizan para explicar la estructura de estos geles con relaciones Ca/Si hasta 1.4 son el de Richardson y Groves^{31,32} o el de Grangeon et al.³³⁻³⁵ Ambos modelos utilizan la estructura del mineral 1.4 nm tobermorita para explicar la de los geles C-S-H y C-S(A)-H, mientras que para explicar la estructura de geles con mayor relación Ca/Si es necesario asumir la presencia de portlandita o nanoportlandita entremezclada con las capas de 1.4 nm tobermorita.

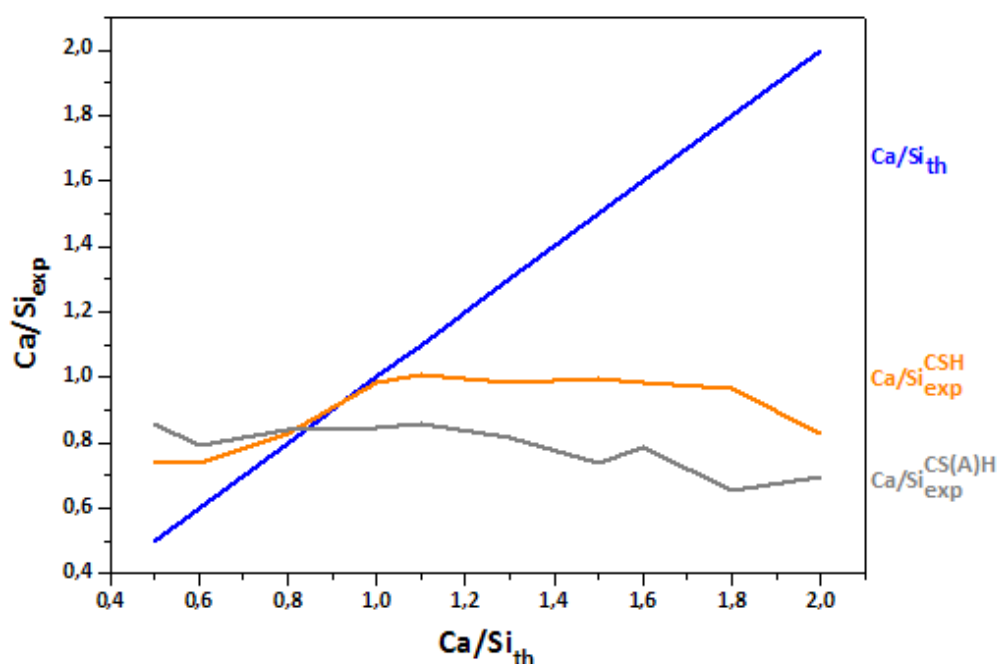


Figura 1. Representación gráfica de la relación Ca/Si experimental frente a la teórica para los geles C-S-H y C-S(A)-H.

La consecuencia directa de que todas las relaciones Ca/Si experimentales de los geles estén próximas a 1.0 implica que, a través del método de la doble descomposición, sólo pueden sintetizarse geles C-S-H y C-S(A)-H con una relación Ca/Si experimental que varíe entre 0.7-1.0. Esta afirmación puede sustentarse debido no sólo a que la síntesis de las muestras se realizó en la caja de guantes bajo atmósfera inerte de argón, sino que además los materiales de partida utilizados presentan una elevada solubilidad (Tabla 2) y se disuelven totalmente antes de mezclarse.

Tabla 2. Solubilidad en agua (g/L) en condiciones normales de presión y temperatura de los reactivos de la síntesis de los geles C-S-H y C-S(A)-H

Compuesto	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Solubilidad	1290	222	739

Por otra parte, también es posible observar que la concentración de silicio determinada mediante ICP-OES es mayor en los líquidos donde se ha llevado a cabo la síntesis del gel C-S(A)-H, hecho que indica que está ocurriendo el reemplazo de átomos de calcio por aluminio en las posiciones de los tetraedros puente.

En la Figura 2 se presentan los espectros micro-Raman de los geles C-S-H y C-S(A)-H sintetizados con relación Ca/Si teórica de 1.0. En general, los espectros de las sustancias cristalinas presentan bandas agudas y bien definidas, mientras que los de las sustancias amorfas se caracterizan por sus señales anchas.

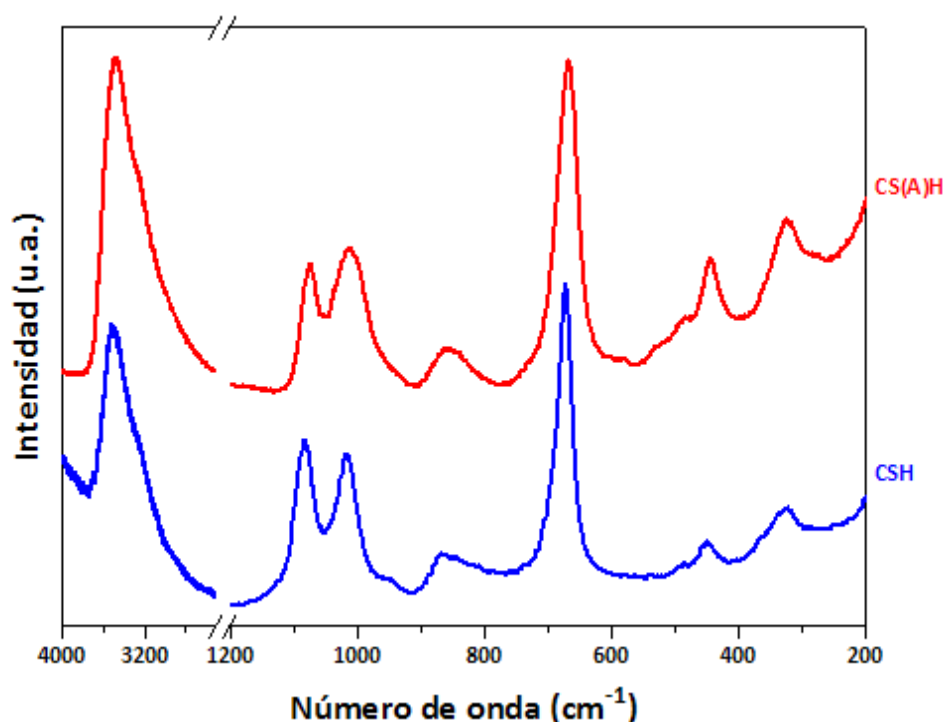


Figura 2. Espectros micro-Raman de los geles C-S-H y C-S(A)-H con relación Ca/Si 1.0 ($\lambda=532$ nm).

La causa de esto reside en que la función de distribución que describe la forma de las bandas, depende de la distribución de los ángulos y longitudes de enlace de los entornos de coordinación presentes en la sustancia.³⁶ Un estudio meticuloso de los espectros de los geles conduce a pensar que estas sustancias no pertenecen a ninguno de los dos grupos, sino que poseen características de ambos, debiéndose la forma de las bandas a que son sustancias con un bajo orden de cristalinidad.²⁵

La banda más intensa y estrecha en los espectros del gel C-S-H (Figura 3) se encuentra localizada a 670 cm^{-1} y se genera debido a la flexión simétrica (SB) del enlace Si-O-Si del gel.²⁵ Esta banda se desplaza desde 673 cm^{-1} hasta 670 cm^{-1} a medida que aumenta la relación Ca/Si debido a pequeños cambios en el ángulo Si-O-Si originados por el acoplamiento de los átomos de silicio con los oxígenos puente.^{25,37,38}

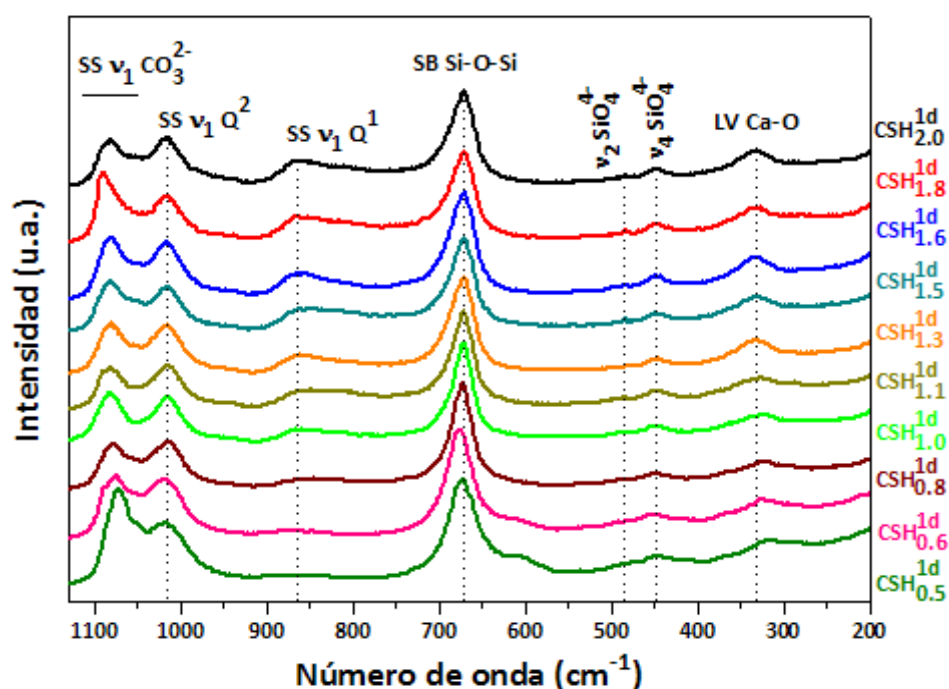


Figura 3. Espectros micro-Raman de los geles C-S-H con diferentes relaciones Ca/Si ($\lambda=532\text{ nm}$).

Las deformaciones internas de tipos ν_2 y ν_4 , de las unidades de tetraedros de silicio, generan señales alrededor de $300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ y entre $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. De este modo, las bandas que aparecen a 448 y 488 cm^{-1} se pueden asignar a estos modos de vibración en el gel C-S-H.³⁹ Además, también aparece una señal a 331 cm^{-1} que se

atribuye a vibraciones de red (LV) del enlace Ca-O del gel. Las muestras con bajas relaciones Ca/Si (CSH_{0.5}^{1d} y CSH_{0.6}^{1d}) presentan la banda a 488 cm⁻¹ más definida que el resto y, además, muestran otra banda a 606 cm⁻¹. Algunos autores⁴⁰ indican que estas dos bandas se generan debido a unidades Q³ cuando el gel ha sido sintetizado a partir de SiO₂ y CaO, mientras que otros⁴¹ atribuyen la causa de estas señales a la presencia de tobermorita cristalina, lo cual es más probable en nuestro caso.

La zona de 850-1100 cm⁻¹ corresponde a tensiones simétricas (SS) de tipo ν_1 del enlace Si-O del silicato cálcico hidratado. El número de onda al que aparecen las bandas en este intervalo depende del grado de polimerización de las unidades silicato: en los monómeros Q⁰ aparecen alrededor de 850 cm⁻¹, en las unidades diméricas Q¹ entre 870-900 cm⁻¹, en los tetraedros de mitad de cadena Q² a 950-1010 cm⁻¹ y en las unidades Q³ entre 1010-1050 cm⁻¹.^{42,43} En cuanto a las unidades Q⁴, existe discrepancia en la zona del espectro en la que aparecen, ya que algunos autores⁴⁴ observan dichas bandas a más de 1100 cm⁻¹ mientras que otros⁴⁵ sugieren que no pueden estar presentes en esa zona del espectro debido a la baja sección eficaz de su dispersión Raman, y se encuentran mezcladas con otras bandas Qⁿ. En el espectro micro-Raman de los geles C-S-H se puede observar una señal ancha en el intervalo 790-870 cm⁻¹ que confirma la presencia de unidades Q¹ englobando varios entornos de coordinación del enlace Si-O del gel.⁴⁶ Esta señal se hace más intensa al aumentar la relación Ca/Si, hecho que concuerda con los resultados obtenidos por varios autores.^{25,43,46}

Algunos autores⁴⁷ observan la aparición de bandas muy débiles en torno a 975 cm⁻¹, las cuales no han sido detectadas en este trabajo. De todos modos, no está clara su asignación ya que se atribuyen a tensiones asimétricas (ASS) de tipo ν_3 de unidades Q¹⁴¹ y a grupos silanoles.^{48,49} También se observa una señal centrada a 1017 cm⁻¹ que corresponde a tensiones simétricas de tipo ν_1 del enlace Si-O(H) y/o Si-O(Ca) de unidades Q².⁵⁰ La vibración del enlace O-H aparece entre 3200-3500 cm⁻¹ (Figura 2), donde puede observarse la señal más importante sobre 3470 cm⁻¹ y un hombro en 3245 cm⁻¹, debidas a las tensiones simétrica y asimétrica respectivamente, ambas generadas por la presencia de agua en las intercapas del gel C-S-H.^{51,52}

El espectro de los geles C-S(A)-H (Figura 4) es muy similar al de los geles C-S-H, siendo la principal diferencia la aparición de señales a 580 y 534 cm⁻¹, las cuales se generan debido a la vibración del enlace Si-O-Si y/o Si-O-Al.⁵³ Adicionalmente, en estas muestras no se observa tan claramente la señal centrada en 869 cm⁻¹ generada por

la presencia de unidades Q^1 . Esto indica que la incorporación de aluminio al gel C-S-H reduce el número de unidades Q^1 , al incorporarse como tetraedro puente, generando geles más polimerizados.^{54,55} Por otra parte, algunos autores²⁵ indican que esta señal solamente aparece a elevadas relaciones Ca/Si, confirmándose así que las muestras sintetizadas tienen una relación Ca/Si experimental menor o igual a 1.0. Recientemente, se ha publicado el espectro Raman teórico del gel C-S(A)-H, en el que se observa la presencia de una banda a 756 cm^{-1} debida a la flexión simétrica del enlace O-Al-O, y de otra a 980 cm^{-1} generada por la flexión simétrica del enlace Al-O-H.⁴⁰ Sin embargo, estas señales teóricas no son observadas en este trabajo.

Los espectros de ambos geles (C-S-H y C-S(A)-H) muestran dos bandas de tensión simétrica de tipo ν_1 localizadas a 1086 y 1075 cm^{-1} que posibilitan la identificación de carbonato de calcio cristalino y amorfo respectivamente. Este carbonato de calcio cristalino se encuentra en la forma polimórfica de calcita debido a la presencia de una señal muy pequeña en 712 cm^{-1} , generada por la flexión simétrica de tipo ν_4 , y otras señales localizadas a 282 y 154 cm^{-1} debidas a vibraciones de red del enlace Ca-O.⁵⁶⁻⁵⁸

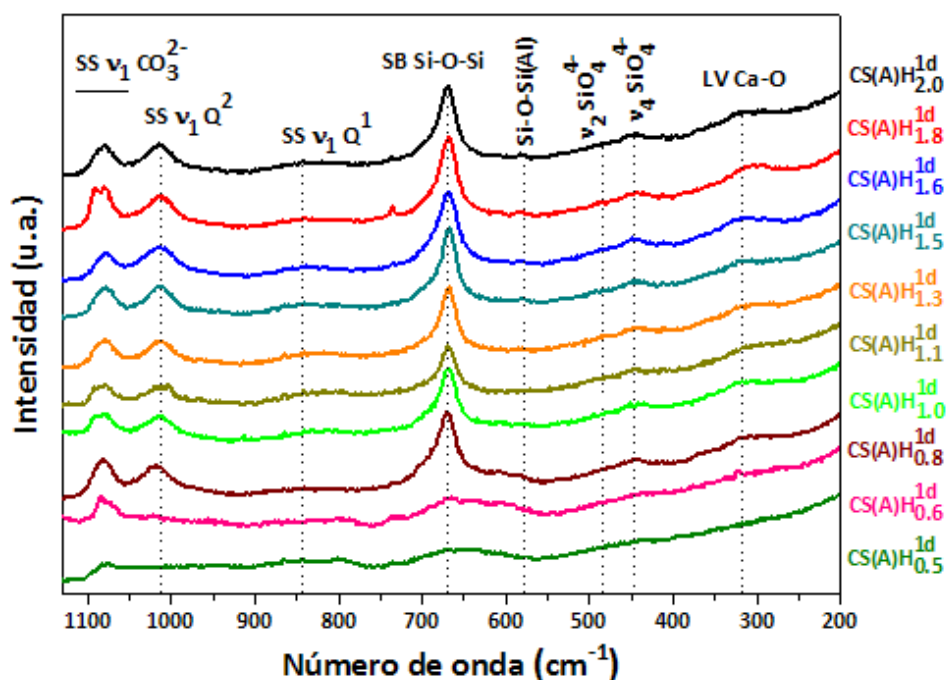


Figura 4. Espectros micro-Raman de los geles C-S(A)-H con diferentes relaciones Ca/Si ($\lambda=532\text{ nm}$).

No se observan diferencias muy significativas entre los espectros micro-Raman de los geles C-S(A)-H con diferentes relaciones Ca/Si. Sin embargo, cabe destacar que los geles con las relaciones Ca/Si más bajas (CS(A)H_{0.5}^{1d} y CS(A)H_{0.6}^{1d}) muestran la banda de flexión simétrica del enlace Si-O-Si muy ancha y pequeña, por lo que se puede asumir que no se han sintetizado completamente. En nuestro caso, los geles C-S-H y C-S(A)-H tienen diferente estructura a pesar de que poseen relaciones Ca/Si experimentales parecidas.

El análisis de los espectros FTIR de los geles C-S-H (Figura 5) revela que la banda más intensa se extiende entre 900-1200 cm⁻¹, mostrando un máximo a 970 cm⁻¹ y un hombro a 1030 cm⁻¹. Esta banda es, en realidad, una compleja agrupación de muchas bandas generadas por las tensiones simétricas y asimétricas del enlace Si-O de las unidades Q² presentes en el gel C-S-H.⁵⁹ De acuerdo con estudios teóricos, ambas bandas aparecen centradas sobre 920-940 y 1020-1030 cm⁻¹, y se pueden asignar a vibraciones de los enlaces Si-O-Ca y Si-O-Si respectivamente. En la zona de 800-900 cm⁻¹ también se pueden observar las vibraciones del enlace Si-O de las unidades Q¹ y Q². Así, es posible distinguir una pequeña banda localizada a 838 cm⁻¹ y un hombro a 811 cm⁻¹, los cuales son asignados a vibraciones del enlace Si-O de unidades Q_B² y Q¹ respectivamente.⁶⁰⁻⁶²

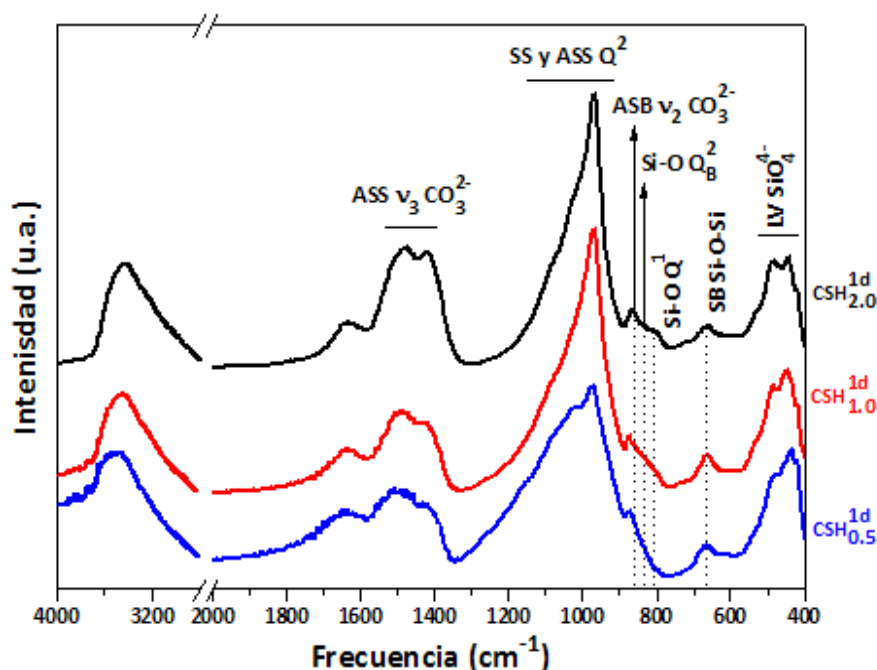


Figura 5. Espectros FTIR de los geles C-S-H con diferentes relaciones Ca/Si.

La señal que se encuentra localizada a una frecuencia 665 cm^{-1} se asigna a la flexión simétrica del enlace Si-O-Si, así como una pequeña banda centrada en 745 cm^{-1} .^{59,63}

La región que se extiende entre $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ agrupa las deformaciones internas de las unidades de tetraedros de silicio, pudiéndose distinguir dos bandas situadas a 446 y 485 cm^{-1} y un hombro que aparece a 532 cm^{-1} .^{61,64}

La vibración del enlace O-H genera una banda ancha que aparece entre $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, donde pueden observarse dos entornos de coordinación. El primero presenta un máximo a 3450 cm^{-1} y el segundo está localizado a 3230 cm^{-1} . En sentido, ambas bandas se asignan, respectivamente, a las tensiones asimétrica y simétrica del enlace O-H de las moléculas de agua que se encuentran en la intercapa del gel C-S-H. Además, el espectro muestra una banda centrada en 1640 cm^{-1} que se atribuye a la flexión del enlace H-O-H de dichas moléculas de agua.⁶⁵⁻⁶⁷

Al aumentar la relación Ca/Si de los geles C-S-H, el máximo de la señal ancha, que engloba las tensiones simétricas y asimétricas del enlace Si-O de las unidades Q^2 , sufre un ligero desplazamiento de 973 a 968 cm^{-1} , lo cual es debido a la formación de unidades diméricas.⁶⁷ Este hecho se refuerza gracias al aumento de intensidad que experimenta la banda localizada a 811 cm^{-1} al aumentar la relación Ca/Si. De acuerdo con algunos autores,⁵⁹ la banda de la flexión simétrica del enlace Si-O-Si, centrada a 676 cm^{-1} , experimenta una disminución de intensidad cuando la relación Ca/Si aumenta a valores mayores de 1.2 debido a cambios en el ángulo Si-O-Si. Esta modificación no ha sido observada en este trabajo, y puede ser un indicativo de que no sólo todas las muestras de geles C-S-H poseen una relación Ca/Si parecida, sino que, además, dichas relaciones Ca/Si son menores de 1.2. Finalmente, la banda que se encuentra situada en 435 cm^{-1} se desplaza hasta 446 cm^{-1} , y las señales que se localizan a 485 y 532 cm^{-1} se ven intensificadas y más definidas al aumentar la relación Ca/Si.

El espectro FTIR del gel C-S(A)-H (Figura 6) es bastante similar al del gel C-S-H aunque pueden observarse algunas diferencias. En la muestra con bajas relaciones Ca/Si ($CS(A)H_{0.5}^{1d}$), aunque se observa un máximo a 973 cm^{-1} , la señal es muy ancha, lo cual implica que no se ha terminado de formar el gel C-S-H. Además, las bandas localizadas a 836 y 811 cm^{-1} prácticamente no se observan, lo cual también puede ser un indicativo de este hecho, tal y cómo se observa en el espectro micro-Raman de la misma muestra (Figura 4).

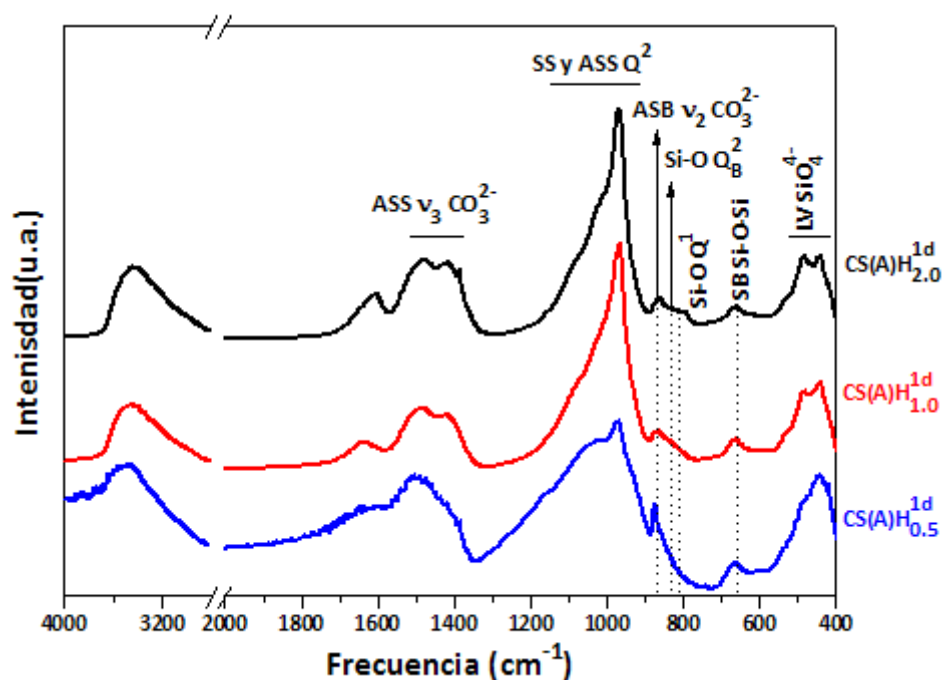


Figura 6. Espectros FTIR de los geles C-S(A)-H con diferentes relaciones Ca/Si.

Por otra parte, ampliando la banda ancha que se extiende entre 900-1200 cm⁻¹, y que se asigna a las tensiones simétricas y asimétricas de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al,^{61,68,69} se puede observar la aparición de un doblete a 974 y 966 cm⁻¹, hecho que se atribuye a un mayor ordenamiento de las unidades tetraédricas de silicio y aluminio (Figura 7). Además, en la zona de las deformaciones internas, pueden distinguirse pequeñas modificaciones tales como el desplazamiento de la señal de 446 a 440 cm⁻¹, y la intensificación del pequeño hombro a 459 cm⁻¹. Estos cambios pueden ser debidos a las deformaciones internas de las unidades de tetraedros de silicio y aluminio.^{70,71}

Los espectros de ambos geles (C-S-H y C-S(A)-H) muestran bandas de tensión asimétrica de tipo ν₃ situadas a 1486 y 1420 cm⁻¹ que hacen posible la identificación de carbonato de calcio amorfo y cristalino, tal como se había observado previamente en el espectro micro-Raman (Figuras 3 y 4). Ambos carbonatos exhiben bandas generadas por la flexión asimétrica (ASB) de tipo ν₂ a 872 y 866 cm⁻¹ respectivamente. El carbonato de calcio cristalino se encuentra en la forma polimórfica de calcita debido a la presencia de una señal muy pequeña centrada a 713 cm⁻¹ generada por la flexión simétrica de tipo ν₄.⁷²⁻⁷⁴

Adicionalmente, varios autores^{25,34,75} identifican la presencia de portlandita en muestras de gel C-S-H con relaciones Ca/Si mayores de 1.5. En este trabajo no se ha detectado dicho compuesto, lo cual es una evidencia más de que las muestras sintetizadas poseen una relación Ca/Si próxima a 1.0. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía FTIR son coherentes con los que se desprenden del análisis de los espectros micro-Raman, ya que ambas técnicas indican que el grado de polimerización de las muestras es similar y que su estructura se asemeja a la de los geles C-S-H o C-S(A)-H de relación Ca/Si 1.0.

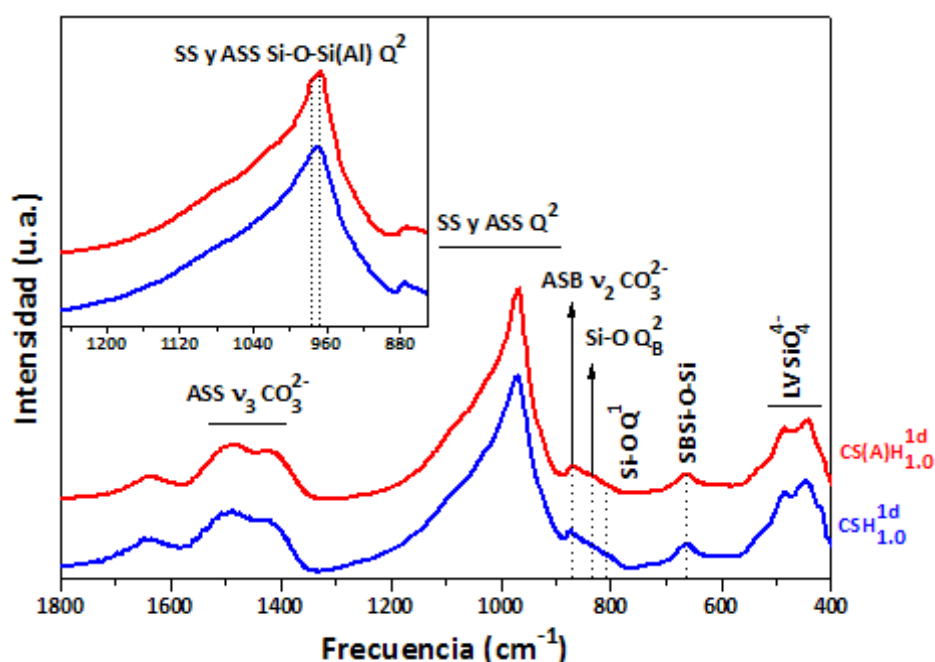


Figura 7. Espectros FTIR de los geles C-S-H y C-S(A)-H con relación Ca/Si 1.0. En la esquina superior izquierda, ampliación de la zona comprendida entre 900-1150 cm^{-1} .

4.2.- ESTABILIDAD DEL GEL C-S-H EN CONTACTO CON LA DISOLUCIÓN FORMADORA

En la síntesis del gel C-S-H a través del método de la doble descomposición, la precipitación del mismo ocurre inmediatamente después de poner en contacto una fuente de silicio con una de calcio. No obstante, aunque la reacción se mantiene con agitación constante durante un día para favorecer la completitud de la misma, algunos autores⁵ aumentan el tiempo de reacción, observando, de este modo, modificaciones en

los geles que han sido sintetizados. Este hecho apunta no sólo a que las muestras puedan no ser estables con el paso del tiempo y modificarse estructuralmente, sino que, además, los procesos termodinámicos y cinéticos que se dan en la reacción sean complejos.

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de las muestras de gel C-S-H, se sintetizaron cuatro muestras de gel C-S-H con relación Ca/Si 1.0 (según lo establecido en el apartado 3.2.1), y se dejaron en contacto con las propias disoluciones donde se sintetizaron durante una, dos, tres y cuatro semanas (CSH_{1.0}^{1w}-CSH_{1.0}^{4w}). Una vez pasado este tiempo, los sólidos se caracterizaron a través de espectroscopía micro-Raman, FTIR y ²⁹Si NMR. Además, se calculó la cantidad de carbonatos formados mediante DTA/TG/MS.

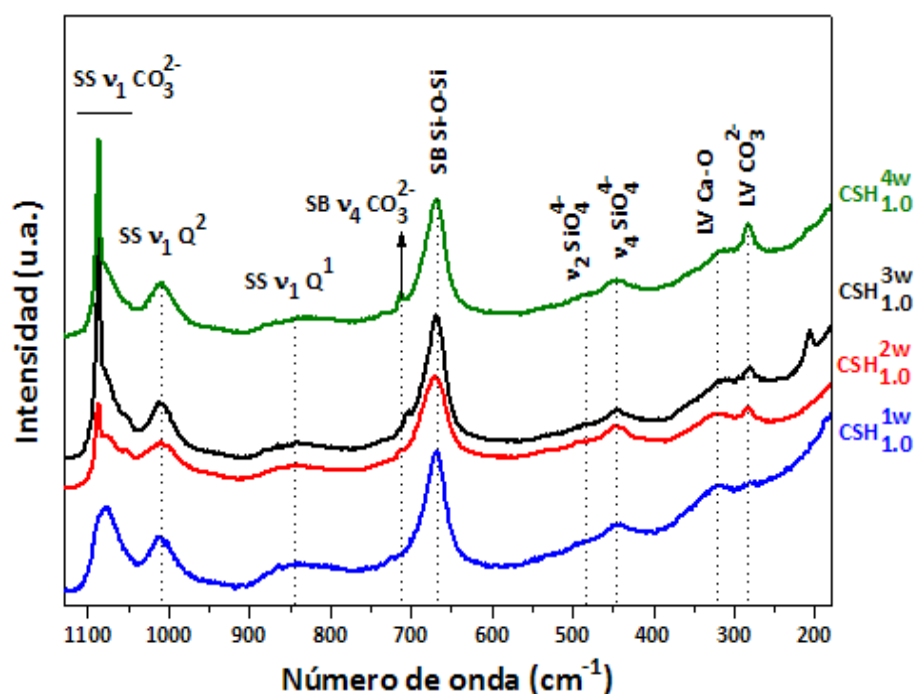


Figura 8. Espectros micro-Raman de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1, 2, 3 y 4 semanas ($\lambda=532$ nm).

A través del análisis de los espectros micro-Raman (Figura 8), se puede observar una banda centrada a 1010 cm^{-1} (tensión simétrica de tipo ν_1 de unidades Q^2 : Si-O(H) y/o Si-O(Ca)), así como otras señales a 855 cm^{-1} (tensión simétrica de tipo ν_1 de unidades Q^1 : Si-O), 667 cm^{-1} (flexión simétrica: Si-O-Si), 488 cm^{-1} (deformación interna de tipo ν_4 : SiO_4^{4-}), 445 cm^{-1} (deformación interna de tipo ν_2 : SiO_4^{4-}) y 321 cm^{-1} (vibración de

red: Ca-O). Todas estas señales posibilitan la identificación de gel C-S-H como producto principal de la reacción por doble descomposición.^{25,39,43,50,52}

En estos espectros también se observa un conjunto de señales a 1086 cm^{-1} (tensión asimétrica ν_1), 712 cm^{-1} (flexión simétrica ν_4), 282 y 154 cm^{-1} (vibraciones de red: Ca-O), todas ellas correspondientes a carbonato de calcio cristalino en la forma polimórfica de calcita. Adicionalmente, se observa una banda centrada en 1078 cm^{-1} (tensión asimétrica ν_1) que indica la presencia de carbonato de calcio amorfo. Cabe destacar que en la muestra $\text{CSH}_{1.0}^{3w}$, no sólo se observan las señales anteriormente citadas, sino que, además, aparecen unas pequeñas bandas situadas a 706 , 701 cm^{-1} (flexiones simétricas ν_4) y 206 cm^{-1} (vibración de red: Ca-O), las cuales posibilitan la identificación de carbonato de calcio cristalino en la forma polimórfica de aragonito.⁵⁶⁻⁵⁸

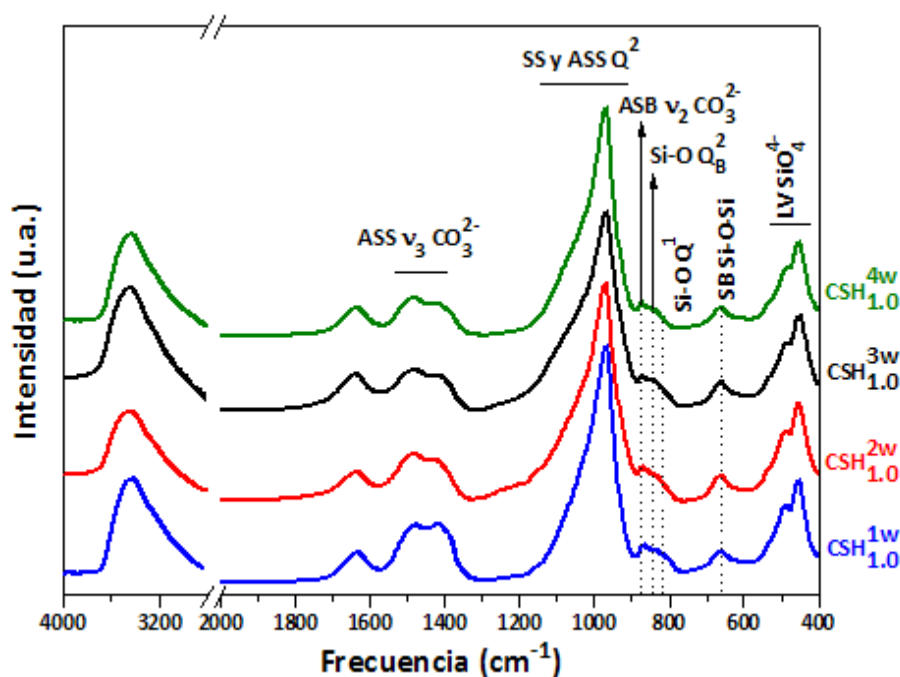


Figura 9. Espectros FTIR de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

Al igual que la descripción de los espectros micro-Raman, la de los espectros FTIR (Figura 9) de las muestras de gel C-S-H es similar a la realizada anteriormente para el silicato cálcico hidratado.^{59-61,63,67} Se pueden observar bandas a 970 cm^{-1} (tensiones simétricas y asimétricas de unidades Q^2 : Si-O(Si) y Si-O(Ca)), 835 cm^{-1} (tensión de unidades Q_B^2 : Si-O), 809 cm^{-1} (tensión de unidades Q^1 : Si-O), 664 cm^{-1} (flexión

simétrica: Si-O-Si), 487 y 453 cm⁻¹ (deformaciones internas: SiO₄⁴⁻), todas ellas características del gel C-S-H. Sin embargo, del mismo modo que en los espectros micro-Raman, las principales diferencias surgen en las bandas atribuidas a los grupos carbonato, identificándose dos grupos de señales diferentes en todas las muestras. El primer grupo presenta señales centradas a 1419 cm⁻¹ (tensión asimétrica ν_3), 874 cm⁻¹ (flexión asimétrica ν_2) y 713 cm⁻¹ (flexión simétrica ν_4), que corresponden a carbonato de calcio en la forma polimórfica de calcita, mientras que el segundo grupo muestra bandas localizadas a 1489 cm⁻¹ (tensión asimétrica ν_3), 857 cm⁻¹ (flexión asimétrica ν_2), 713 y 700 cm⁻¹ (flexiones simétricas ν_4), las cuales se atribuyen a carbonato de calcio en la forma polimórfica de aragonito. Finalmente, es posible observar bandas relativas a carbonato de calcio amorfo a 1476, 1419 cm⁻¹ (tensiones asimétricas ν_3) y 866 cm⁻¹ (flexión asimétrica ν_2) solapadas con las que han sido citadas anteriormente.⁷²⁻⁷⁴

Para estudiar de una forma más precisa los cambios microestructurales que hayan podido tener lugar en la estructura del gel C-S-H, se llevó a cabo la deconvolución de los espectros FTIR de las muestras CSH_{1.0}^{1w}-CSH_{1.0}^{4w} (Figura 10) en la zona de 900-1200 cm⁻¹, es decir, en la zona de las tensiones simétricas y asimétricas del enlace Si-O. De esta manera, se obtuvieron seis picos gaussianos en los cuales se optimizaron como parámetros la frecuencia, el área y la anchura a mitad de banda (FWHM) de cada pico. Como se ha mencionado anteriormente, todas estas bandas se generan debido a diferentes tipos de tensiones simétricas y asimétricas del enlace Si-O. Sin embargo, un análisis más minucioso de la zona del espectro, previamente deconvolucionada, conlleva una asignación más precisa de las bandas.^{59,76} De este modo, la banda que aparece a 927-936 cm⁻¹ se origina por la presencia de tetraedros Q_B² que tengan el átomo de silicio que actúa como puente unido a dos átomos de oxígeno, uno de ellos protonado, y el otro unido a un ión Ca²⁺ del espacio interlamilar.⁶⁰ De un modo similar, el hombro que se observa a 1120-1130 cm⁻¹ se produce también por la presencia de unidades tetraédricas Q_B², debido a la interacción del enlace Si-O con algunos modos de vibración de las moléculas de agua que están interaccionando con el átomo de oxígeno desprotonado. La distancia entre este átomo de oxígeno y los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua más cercanas es de 1.5 Å, es decir, más corta que el propio enlace de hidrógeno presente en el agua líquida, que es de 1.8 Å aproximadamente.⁷⁷ Las bandas centradas a 964-966 y 992-987 cm⁻¹ se asignan a vibraciones de tipo Si-O-Si(Ca), es decir, vibraciones en las que los átomos de calcio de la intercapa están

implicados, mientras que las señales localizadas a 1026-1008 y 1072-1070 cm^{-1} se producen por vibraciones de tipo Si-O-Si.⁷⁸

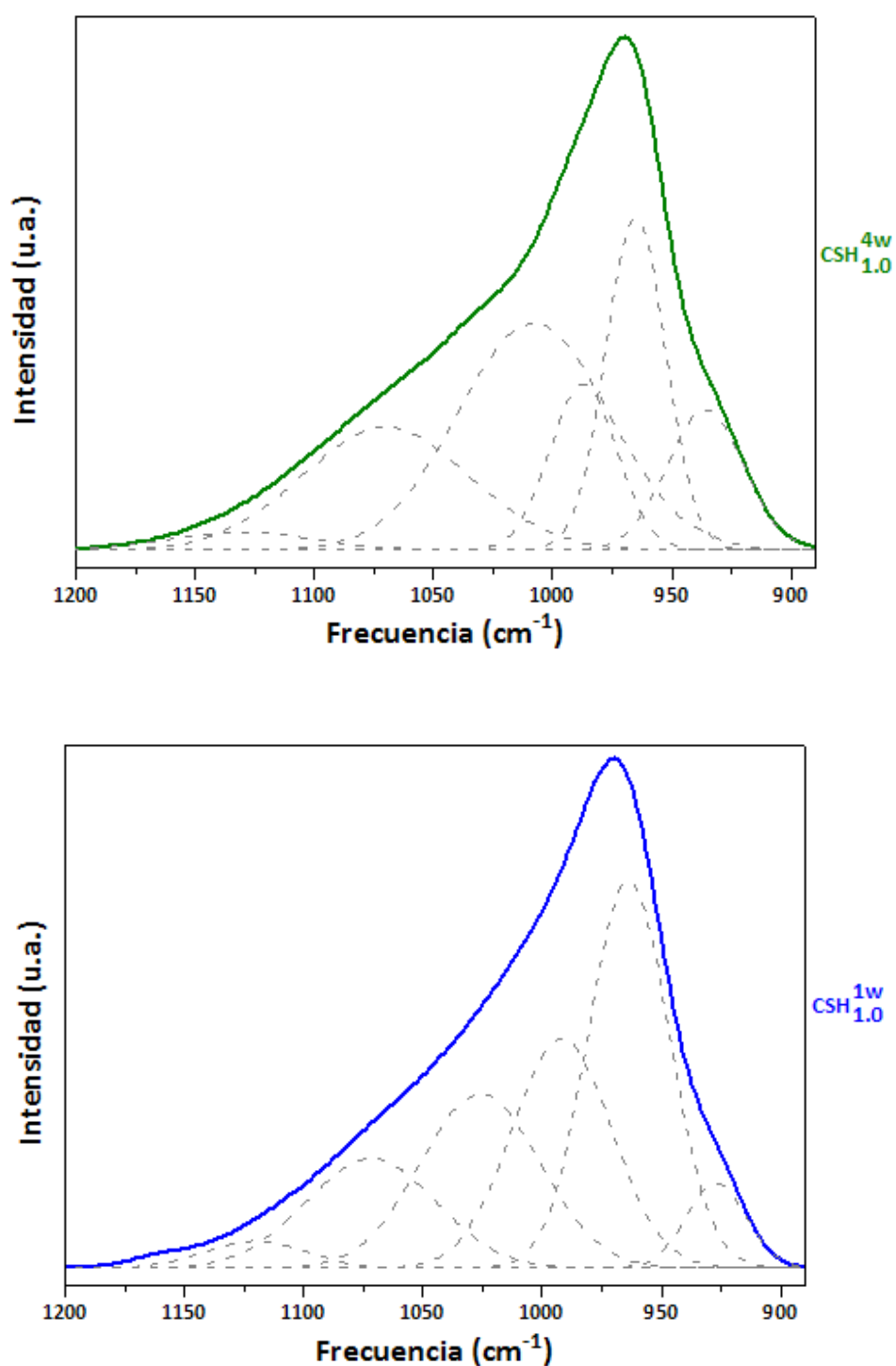


Figura 10. Deconvolución de los espectros FTIR (900-1200 cm^{-1}) de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

Como puede apreciarse en la Tabla 3, el cambio más significativo se observa en las bandas que aparecen a 927-936 cm⁻¹ y 1120-1130 cm⁻¹, que son las bandas generadas por las tensiones Si-O de las unidades tetraédricas Q_B². A medida que el gel C-S-H se mantiene en la disolución inicial, ambas bandas se desplazan a frecuencias más altas, lo cual implica que la conectividad de la cadena de tetraedros de silicio ha aumentado.⁶⁰ Un desplazamiento similar se observa en la reacción de hidratación del cemento, cuando la alita se hidrata para formar gel C-S-H.⁷⁹ Otro cambio apreciable es el que implica a la banda que se encuentra localizada a 1026-1008 cm⁻¹, la cual sufre un desplazamiento muy considerable a menores frecuencias. Se puede obtener más información si se realiza un análisis de las áreas de los diferentes picos. De este modo, para las muestras CSH_{1.0}^{1w} y CSH_{1.0}^{2w}, las bandas más importantes son las que se localizan a 964-966 y 987-992 cm⁻¹, las cuales implican a los átomos de calcio de la intercapa. Sin embargo, en las muestras CSH_{1.0}^{3w} y CSH_{1.0}^{4w}, aquéllas que han sido mantenidas más tiempo en la disolución inicial, la importancia recae, casi totalmente, en la banda centrada a 1026-1008 cm⁻¹.

Tabla 3. Frecuencias (cm⁻¹), áreas, FWHM (cm⁻¹) y asignación de las bandas obtenidas en la deconvolución de los espectros FTIR de las muestras de gel C-S-H que se han mantenido en contacto durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

CSH _{1.0} ^{1w}			CSH _{1.0} ^{2w}			Asignación
Frecuencia	Área	FWHM	Frecuencia	Área	FWHM	
927	5.26	25.0	928	8.77	30.0	HO-Si-OCa Q _B ²
964	32.40	34.0	965	28.25	33.0	Si-O-Si(Ca)
992	23.52	41.6	992	21.02	39.5	Si-O-Si(Ca)
1026	21.39	50.0	1026	21.29	52.0	Si-O-Si
1072	14.63	54.2	1072	15.59	54.2	Si-O-Si
1120	2.80	42.0	1120	5.08	42.0	Si-O----H ₂ O Q _B ²

CSH _{1.0} ^{3w}			CSH _{1.0} ^{4w}			Asignación
Frecuencia	Área	FWHM	Frecuencia	Área	FWHM	
932	11.82	34.0	936	10.82	32.0	HO-Si-OCa Q _B ²
966	22.39	29.8	966	20.07	25.0	Si-O-Si(Ca)
992	4.85	25.0	987	11.24	28.0	Si-O-Si(Ca)
1010	40.67	70.0	1008	34.52	63.0	Si-O-Si
1077	15.67	58.0	1070	20.75	70.0	Si-O-Si
1120	4.60	40.0	1130	2.60	60.0	Si-O----H ₂ O Q _B ²

Por consiguiente, a medida que las muestras de gel C-S-H se mantienen más tiempo en las disoluciones de partida, el área de las bandas generadas por las tensiones Si-O-Si(Ca) disminuye y el de las señales originadas por las tensiones Si-O-Si aumenta, lo cual puede deberse a la liberación del calcio de la intercapa del gel C-S-H al medio, el cual, posteriormente, se carbonata.

A través de ambas técnicas espectroscópicas se ha identificado gel C-S-H como producto principal de la reacción y carbonato de calcio como producto secundario. Adicionalmente, se observan cambios en la forma y la intensidad de las bandas atribuidas al grupo carbonato a medida que aumenta el tiempo de contacto entre las muestras y la disolución inicial, debido a que las mismas adsorben CO₂ atmosférico con el transcurso del tiempo. El CO₂ puede reaccionar con el calcio que no haya reaccionado para formar el gel C-S-H, presente en la propia disolución (según lo establecido en la Tabla 1 del apartado 4.1), y/o con el calcio perteneciente a la estructura del gel C-S-H, produciendo un fenómeno de descalcificación en el mismo.^{21,80,81} Este proceso de carbonatación está ampliamente recogido en la bibliografía, pero con resultados que difieren unos de otros. Algunos autores⁴⁰ indican que en la propia síntesis del gel C-S-H se forma carbonato de calcio amorfo, mientras que otros^{82,83} apuntan a la precipitación no sólo de carbonato de calcio amorfo, sino también, de vaterita e incluso calcita.

A medida que aumenta el tiempo de contacto entre las muestras de gel C-S-H y el CO₂, el carbonato de calcio amorfo y la vaterita evolucionan, mediante un proceso de disolución y precipitación, hacia la formación de calcita.^{73,84,85} No obstante, algunos autores⁵⁷ han observado la formación de vaterita y aragonito estables en muestras de gel C-S-H con altas y bajas relaciones Ca/Si respectivamente.

Cuando una sustancia presenta varias formas polimórficas, existen evidencias de que la primera que nuclea es, generalmente, la que presenta una energía libre más cercana a la de la sustancia de partida.^{86,87} Sin embargo, la presencia de impurezas y el pH del medio pueden influir en el polimorfo que se forma. Por ejemplo, en procesos de biomineralización se observa de manera muy frecuente la formación de aragonito estable a partir de carbonato de calcio amorfo.⁸⁸ En nuestro caso, la primera fase que se forma es el carbonato de calcio amorfo, el cual evoluciona, por las condiciones que presenta el medio, a carbonato de calcio en la forma polimórfica de calcita, que es la fase termodinámicamente estable.

La técnica DTA/TG permite estudiar diferentes procesos termodinámicos que tienen lugar en las sustancias cuando se someten a un calentamiento. Entre estos procesos cabe destacar las reacciones de hidratación/deshidratación, las transformaciones de fase, las degradaciones y las reacciones de descomposición, entre otros. De este modo, esta técnica es ampliamente utilizada para analizar y cuantificar diferentes muestras inorgánicas tales como minerales^{89,90} y cementos,^{91,92} siendo en los últimos de gran utilidad para cuantificar carbonatos y fases hidratadas.^{28,93,94} Así, todas las muestras se analizaron a través de DTA/TG para llevar a cabo la determinación de la cantidad de carbonatos presente en las mismas.

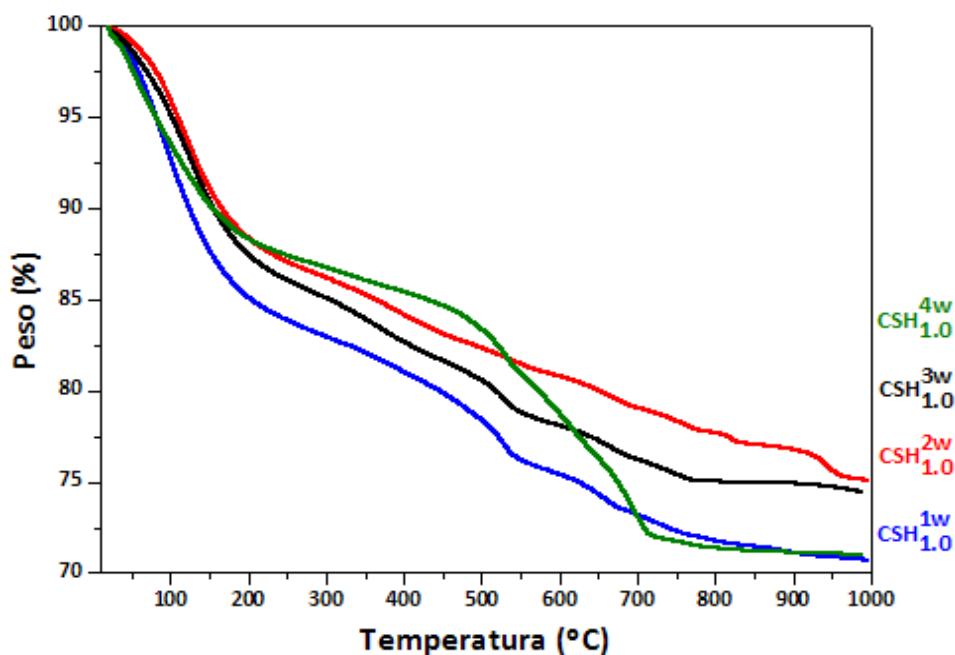


Figura 11. Termogramas de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1, 2, 3 y 4 semanas.

En la Figura 11 se muestra el termograma de todas las muestras, en el cual pueden observarse cuatro tramos de pérdida de peso: el primero, entre 25-270 °C, asociado a la pérdida de agua adsorbida y del propio gel C-S-H; el segundo, entre 270-430 °C, vinculado a la pérdida de agua del carbonato de calcio amorfo; el tercero, comprendido entre 430-640 °C, debido a la pérdida de CO₂ del carbonato de calcio y, finalmente, el último, entre 640-1000 °C, asociado a la pérdida de grupos hidroxilo del gel C-S-H.

El rango de temperaturas en el que se produce la pérdida de CO₂ y, consecuentemente, la descarbonatación de las muestras, es entre 430-640 °C.⁹⁵⁻⁹⁹ Los porcentajes de carbonatos (Tabla 4) se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de descomposición del carbonato de calcio en dióxido de carbono y óxido de calcio:

$$\%CaCO_3 = \frac{100 \cdot \%CO_2}{44} \quad [2]$$

En la ecuación [2] %CO₂ es el porcentaje de dióxido de carbono que se desprende al calentar cada muestra y se calcula a través de los diferentes termogramas.

Tabla 4. Variación de peso asociado a la pérdida de CO₂ (%) y CaCO₃ (%) de las muestras de gel C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1, 2, 3 y 4 semanas

CSH _{1.0} ^{1w}		CSH _{1.0} ^{2w}		CSH _{1.0} ^{3w}		CSH _{1.0} ^{4w}	
%CO ₂	%CaCO ₃	%CO ₂	%CaCO ₃	%CO ₂	%CaCO ₃	%CO ₂	%CaCO ₃
4.53	10.30	3.84	8.73	4.10	9.32	9.96	22.64

Los valores calculados a través de DTA/TG revelan que el porcentaje de carbonato de calcio presente en las muestras de gel C-S-H permanece prácticamente constante durante las tres primeras semanas, y aumenta notablemente en la cuarta, llegando a alcanzar más del doble de la cantidad que había sido calculada en las semanas anteriores.

Las muestras que se mantuvieron en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas (CSH_{1.0}^{1w} y CSH_{1.0}^{4w}) se sometieron a un estudio mediante DTA/TG/MS entre 25-1000 °C en atmósfera de N₂ con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En la Figura 12 se muestran los termogramas correspondientes a ambas muestras, los cuales presentan cuatro tramos de pérdida de peso muy similares a los que se han descrito previamente.

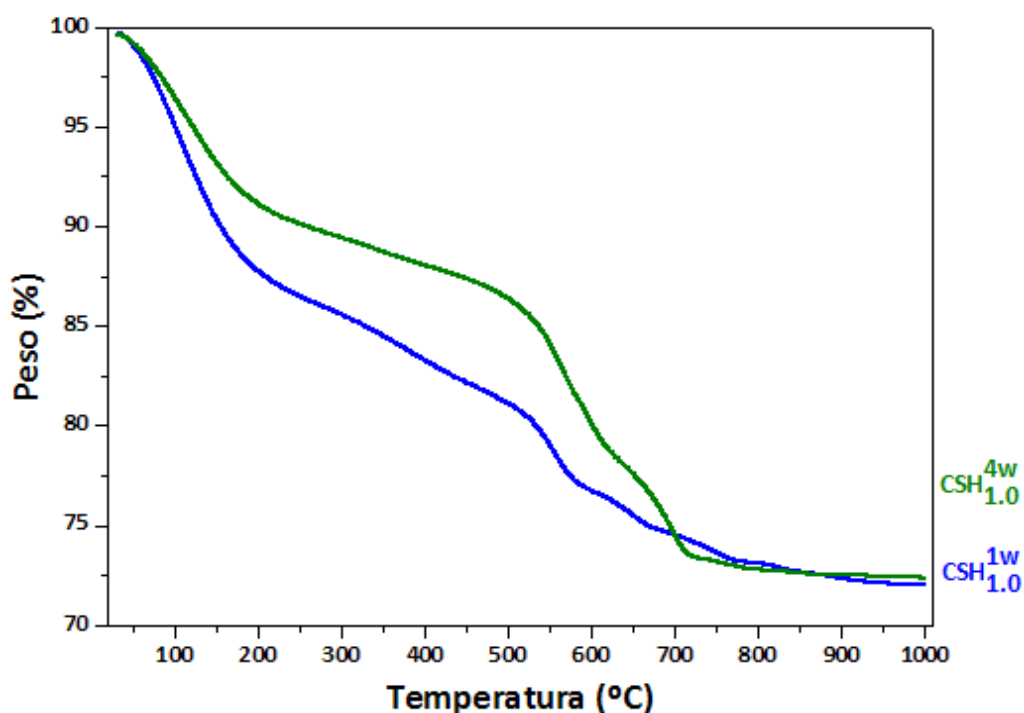


Figura 12. Termogramas en atmósfera de N₂ de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

En la Tabla 5 se muestran las pérdidas de peso asociadas a cada uno de los intervalos mencionados anteriormente. Se observa que el carbonato de calcio amorfo disminuye al pasar de 1 a 4 semanas, mientras que el carbonato de calcio cristalino aumenta, hecho que se corresponde con los resultados obtenidos por espectroscopía micro-Raman (Figura 8). Por otra parte, la pérdida de peso asociada a la deshidroxilación del gel C-S-H se incrementa al aumentar el tiempo de contacto entre éste y la disolución formadora, lo cual implica que, con el tiempo, se forma un mayor porcentaje de gel C-S-H.

Tabla 5. Pérdidas de peso (%) de cada intervalo de temperatura (°C) de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

Intervalo	Pérdida	CSH _{1.0} ^{1w}	CSH _{1.0} ^{4w}
25-270	H ₂ O (Adsorbida y del gel C-S-H)	13.4	9.7
270-430	H ₂ O (Carbonato de calcio amorfo)	4.4	2.1
430-640	CO ₂ (Carbonato de calcio cristalino)	5.2	9.4
640-1000	H ₂ O (Deshidroxilación del gel C-S-H)	4.6	6.1
Residuo		71.4	72.7

Con respecto a los DTA de ambas muestras (Figura 13), es posible observar una señal endotérmica entre 25-200 °C y dos señales exotérmicas entre 750-850 °C. Adicionalmente, la muestra $\text{CSH}_{1.0}^{4w}$ presenta otra señal exotérmica localizada entre 700-780 °C. Algunos autores¹⁰⁰ establecen tres temperaturas o intervalos de temperatura en los cuales se producen modificaciones en el gel C-S-H de acuerdo a estas reacciones químicas:

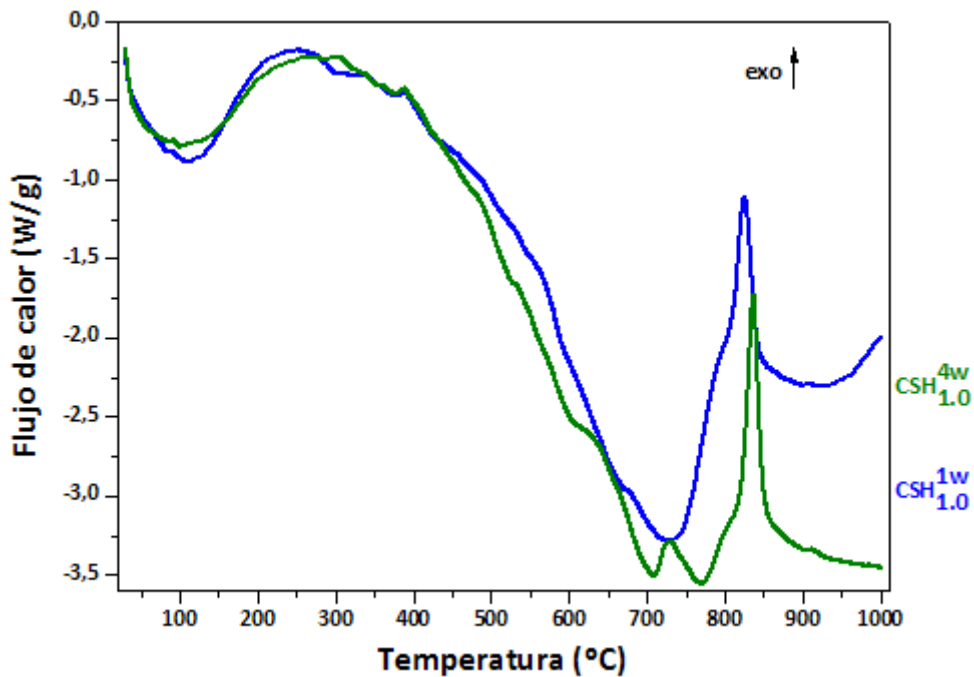
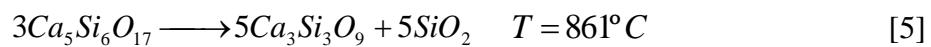
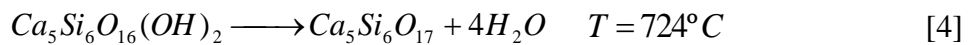
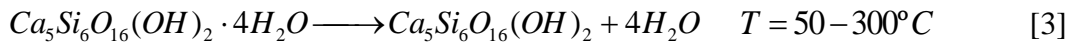


Figura 13. DTA en atmósfera de N_2 de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

Con el fin de determinar a qué se asocian las señales obtenidas mediante DTA/TG, se analizaron los gases desprendidos mediante espectrometría de masas. De este modo, se puede analizar simultáneamente la evolución de la masa de una muestra y los gases desprendidos o consumidos por la misma cuando se somete a un calentamiento bajo una atmósfera controlada.

En las Figuras 14 y 15 se presenta la pérdida de masa de dos compuestos de masas moleculares 18 y 44 uma, los cuales se corresponden con H₂O y CO₂ respectivamente. En relación al agua, se observa que, aunque no deja de perderse en todo el intervalo de temperaturas, su eliminación se produce, principalmente, entre 25-200 °C en ambos geles. No obstante, se produce una mayor pérdida de agua en la muestra CSH_{1.0}^{1w}, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en los termogramas (Tabla 5).

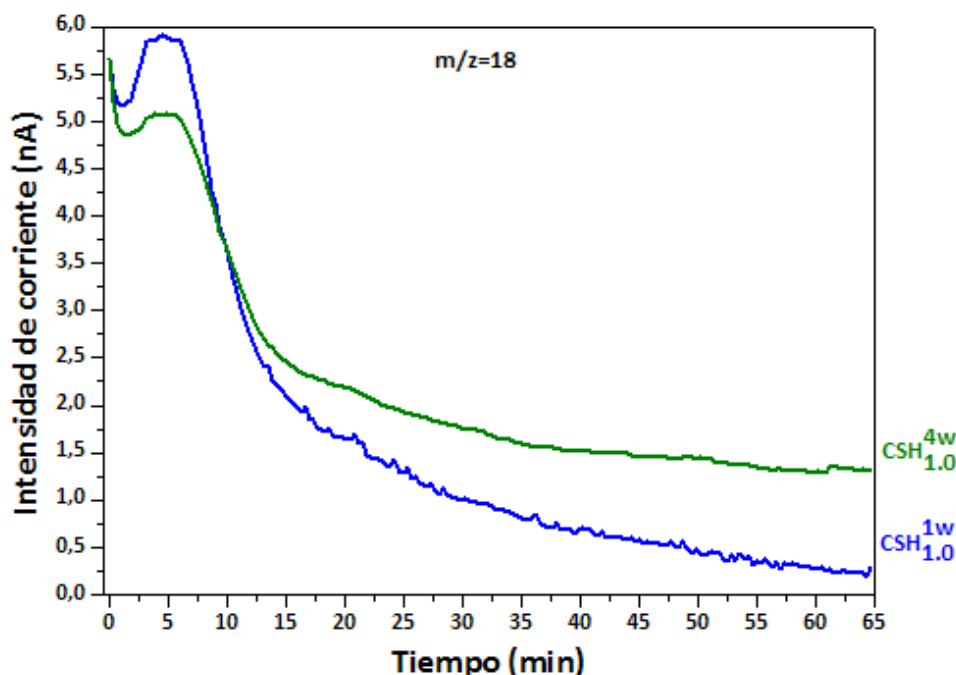


Figura 14. Pérdida de masa de un compuesto de 18 uma de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

El resultado más interesante corresponde al análisis de las pérdidas de CO₂, ya que se observa que éstas comienzan, en ambas muestras, a partir de 210 °C. La muestra CSH_{1.0}^{1w} presenta seis máximos a 370, 517, 617, 713, 791 y 862 °C mientras que la muestra CSH_{1.0}^{4w} los exhibe en 319, 536, 567, 664, 735 y 803 °C. De este modo, se observa que, a medida que aumenta el tiempo de contacto entre el gel C-S-H y la disolución formadora, la posición y la intensidad de las señales varía. Este hecho podría estar relacionado con las diferentes proporciones de carbonato de calcio amorfo y cristalino presentes en las muestras, tal como se había identificado previamente a través de espectroscopía micro-Raman y FTIR (Figuras 8 y 9). Algunos autores¹⁰¹ asocian pérdidas de agua a la transformación que ocurre cuando el carbonato de calcio amorfo o

en la forma polimórfica de aragonito se convierte en calcita. Sin embargo, en la bibliografía no se refleja la pérdida de CO₂. Por consiguiente, de momento no se puede afirmar si dicha pérdida se asocia a los carbonatos precipitados (amorfo y cristalino) o a los carbonatos adsorbidos sobre el silicato cálcico hidratado, tal como indican algunos autores.¹⁰²

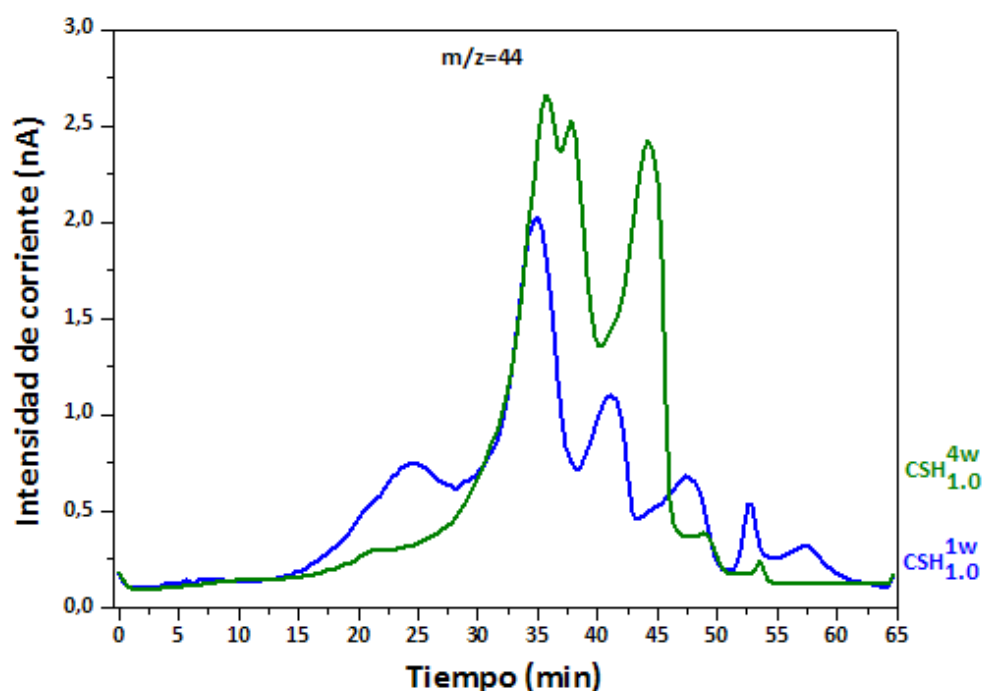


Figura 15. Pérdida de masa de un compuesto de 44 uma de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

Por último, se recogieron las muestras obtenidas del DTA/TG/MS en atmósfera de N₂ calentadas a 1000 °C y se realizó espectroscopía micro-Raman a las mismas (Figura 16). Ambas muestras presentan las bandas características de la wollastonita o β -CaSiO₃ (β -CS) (1043, 1020, 996, 969, 887, 689, 635, 582, 506, 486, 467, 413, 402, 336, 323, 192 y 167 cm⁻¹),¹⁰³ aunque algunos autores¹⁰⁰ indican que el compuesto que se forma al calentar el silicato cálcico hidratado a altas temperaturas es la parawollastonita o α -Ca₃Si₃O₉ (α -CS). Adicionalmente, en los espectros micro-Raman se observan otras señales que no han sido asignadas a ningún compuesto determinado pero que, según apuntan algunos autores,¹⁰⁴ pueden ser debidas a la presencia de diferentes politipos del mineral wollastonita.

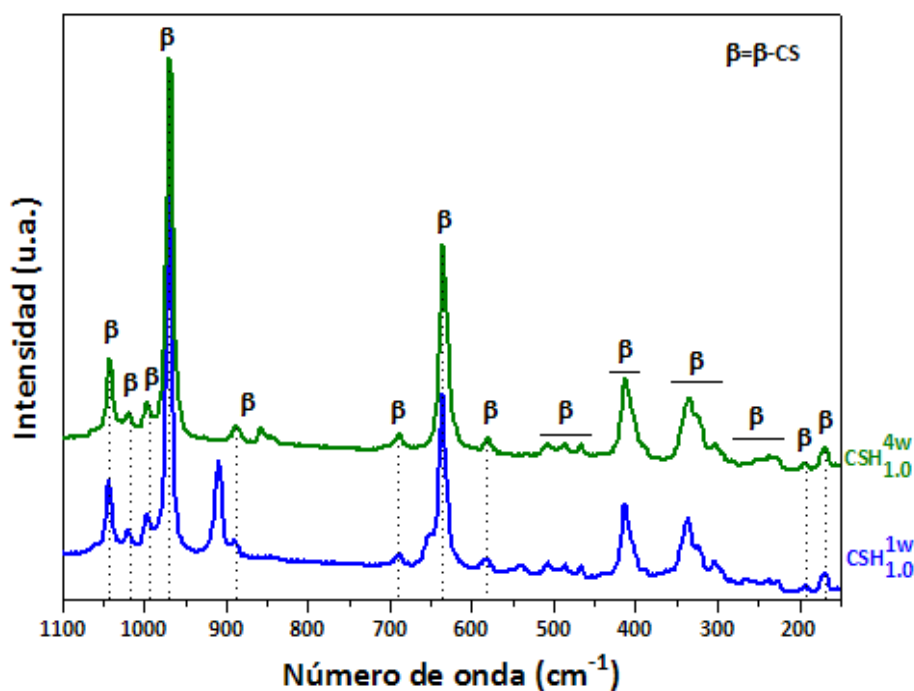


Figura 16. Espectros micro-Raman de las muestras obtenidas del DTA/TG/MS en atmósfera de N₂ ($\lambda=785$ nm).

Finalmente, las muestras CSH_{1.0}^{1w} y CSH_{1.0}^{4w} se examinaron mediante ²⁹Si NMR para profundizar en la determinación de la estructura de ambos geles. Esta técnica permite distinguir entre unidades Qⁿ con diferente grado de conectividad a través de señales que aparecen a distinto desplazamiento químico, y así, comprender mejor la estructura del gel C-S-H.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸ El espectro de ²⁹Si NMR de la muestra CSH_{1.0}^{1w} (Figura 17) presenta dos bandas principales que se localizan a -79.8 y -85.9 ppm, las cuales se asignan a unidades Q¹ y Q² respectivamente, lo cual es coherente con los resultados obtenidos por otros autores^{4,5} que también han realizado la síntesis del gel C-S-H mediante el método de la doble descomposición. Adicionalmente, se observa una señal a -83.7 ppm que se genera debido a la presencia de unidades tetraédricas Q_B².¹⁰⁹⁻¹¹² A medida que el gel C-S-H se mantiene en la disolución inicial, se producen cambios en su estructura y, por consiguiente, en el espectro de ²⁹Si NMR.¹¹³ De esta forma, la banda generada por las unidades Q¹ se desplaza a -79.6 ppm y su intensidad se reduce considerablemente, mientras que la señal originada por las unidades tetraédricas Q² aumenta notablemente en intensidad sin sufrir desplazamiento. Se observa también una banda a -83.7 ppm, más intensa que en el espectro anterior, que se asigna a unidades Q_B². Del análisis de

ambos espectros se desprende que la estructura del gel C-S-H sufre un cambio, que consiste en una disminución de las unidades Q^1 unido a un aumento de las unidades Q^2 , lo cual se traduce en la polimerización de cadenas cortas en otras de mayor longitud.^{6,114,115}

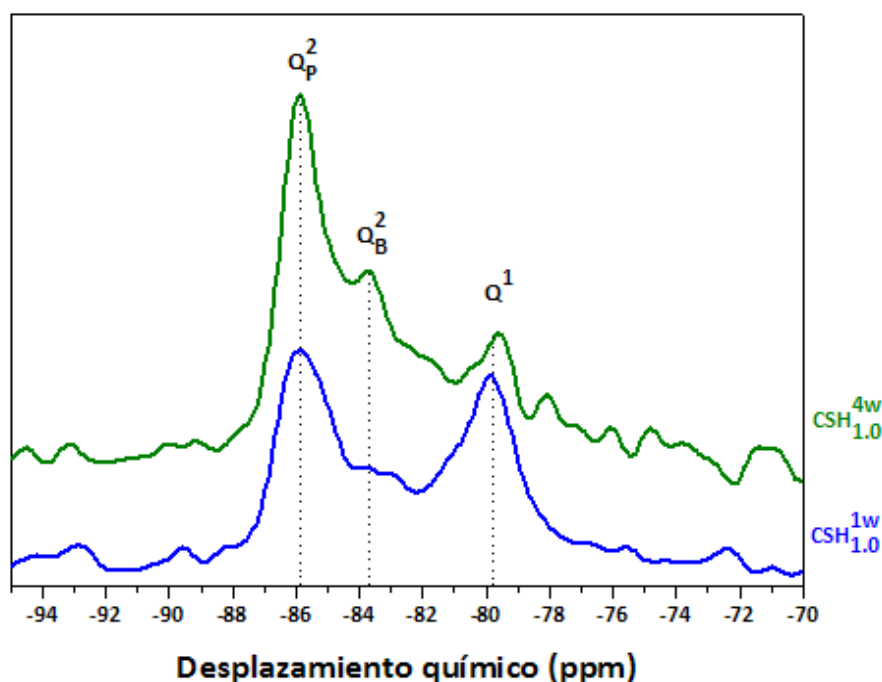


Figura 17. Espectros de ^{29}Si NMR de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

Para llevar a cabo el estudio de los cambios microestructurales que hayan podido tener lugar en la estructura del gel C-S-H de una forma más minuciosa, se llevó a cabo la deconvolución de los espectros de ^{29}Si NMR de las muestras $\text{CSH}_{1.0}^{1w}$ y $\text{CSH}_{1.0}^{4w}$ (Figura 18) en la zona que comprende de -78 a -88 ppm, es decir, en la zona donde se ubica la información referente a las unidades tetraédricas Q^1 y Q^2 . De esta manera, se obtuvieron cuatro picos gaussianos en los cuales se optimizaron como parámetros el desplazamiento químico, el área y la anchura a mitad de banda de cada pico. Adicionalmente, se calculó el grado de polimerización de la cadena de tetraedros de silicio mediante la determinación de la longitud media de cadena de acuerdo a la ecuación [6], donde Q^1 y Q^2 son las áreas de los picos correspondientes a dichas señales.¹¹⁶

$$MCL = \frac{2(Q^1 + Q^2)}{Q^1} \quad [6]$$

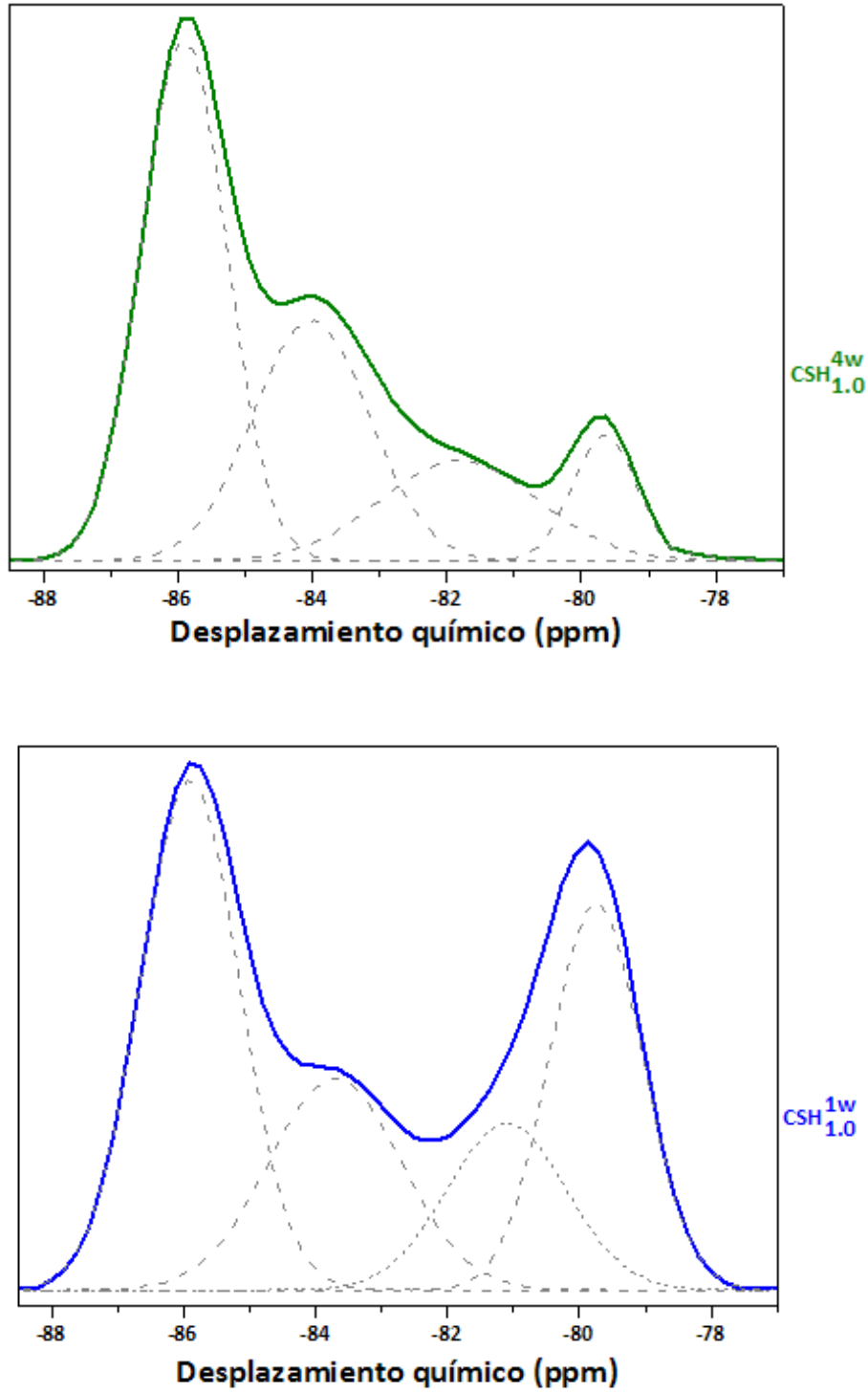


Figura 18. Deconvolución de los espectros de ²⁹Si NMR (-78 y -88 ppm) de los geles C-S-H que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la deconvolución de los espectros en el intervalo anteriormente mencionado. De este modo, se observa un hombro a -81.1 ppm, anteriormente no identificado de forma clara, que se asocia a unidades tetraédricas Q^1 . Dicha señal se desplaza hasta -81.7 ppm a medida que el gel C-S-H se mantiene más tiempo en la disolución inicial. Algunos autores^{4,117} han observado el desplazamiento de las señales Q^1 y Q^2 hacia valores más negativos cuando la relación Ca/Si del gel C-S-H disminuye, sugiriendo cambios en el entorno de coordinación de los átomos de silicio que forman la estructura del mismo. Sin embargo, esto no ha sido observado en las muestras $CSH_{1.0}^{1w}$ y $CSH_{1.0}^{4w}$, a pesar de que el valor de la longitud media de cadena ha aumentado (de 4.82 a 9.23) y, por consiguiente, la relación Ca/Si ha disminuido.¹¹⁸ Una posible explicación a este hecho es la capacidad inherente del propio gel C-S-H de variar su composición y grado de polimerización manteniendo las características principales de su estructura.³⁴

Tabla 6. Desplazamientos químicos (ppm), áreas, FWHM (cm^{-1}) y asignación de las bandas obtenidas en la deconvolución de los espectros ^{29}Si NMR de las muestras de gel C-S-H que se han mantenido en contacto durante 1 y 4 semanas.

$CSH_{1.0}^{1w}$			$CSH_{1.0}^{4w}$			Asignación
Despl. químico	Área	FWHM	Despl. químico	Área	FWHM	
-79.8	26.78	1.4	-79.6	12.01	1.1	Q^1
-81.1	14.75	1.8	-81.7	9.65	1.4	Q^1
-83.7	20.86	2.0	-83.7	31.57	1.8	Q_B^2
-85.9	37.61	1.5	-85.9	46.77	1.3	Q_P^2
MCL	4.82		MCL	9.23		

Esta explicación se refuerza si se realiza un análisis de las áreas de los diferentes picos (Figura 19), ya que, a medida que el gel C-S-H se mantiene en la disolución inicial, el área de las bandas asociadas a unidades Q_B^2 y Q_P^2 aumenta en detrimento del área de las señales generadas por las unidades tetraédricas Q^1 .

Los resultados obtenidos mediante la deconvolución de los espectros de ^{29}Si NMR son coherentes con los que se desprenden del análisis de los espectros FTIR (Figura 9), ya que ambos explican que el gel C-S-H sufre un proceso de polimerización a medida que éste se mantiene en la disolución inicial, lo cual está reforzado por el aumento del valor de la longitud media de cadena.

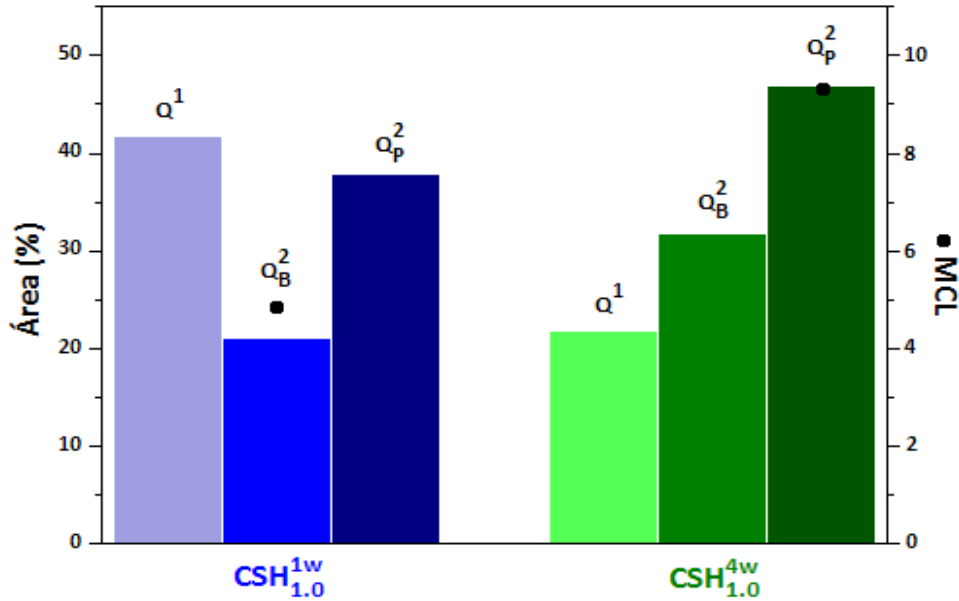


Figura 19. Evolución de la MCL (●) y de los porcentajes de las unidades Q¹, Q_B² y Q_P² de los geles C-SH que se han mantenido en contacto con la disolución formadora durante 1 y 4 semanas.

4.3.- EFECTO DE LOS MATERIALES DE PARTIDA EN LA ESTRUCTURA DEL GEL C-S-H

El uso de nanopartículas de silicio está ampliamente extendido en la industria del cemento, habiéndose estudiado las modificaciones en la morfología y nanoestructura del gel C-S-H formado al hidratarse el mismo.^{79,119-121} De este modo, las nanopartículas de silicio aceleran la reacción de hidratación del cemento actuando en los períodos de inducción y aceleración de la misma, a través de la creación de más puntos de nucleación. Este efecto combinado de formación de nuevos puntos de nucleación, unido a la producción de una mayor cantidad de gel C-S-H, conlleva a la síntesis de un material cementante con una microestructura más densa y, por consiguiente, mejores propiedades físicas. En la mayoría de estudios^{119,122,123} se analiza la reacción puzolánica de las nanopartículas con la portlandita proveniente de la reacción de hidratación del cemento, es decir, se estudia su reacción puzolánica. No obstante, no se conoce el efecto de las nanopartículas de silicio en la formación del gel C-S-H por reacción directa de una fuente silicio con una de calcio.

Con el propósito de analizar el efecto que la naturaleza de diferentes fuentes de silicio y calcio puedan tener en la estructura del gel C-S-H, se sintetizaron, mediante el método de la doble descomposición, cuatro muestras con relación Ca/Si 1.0 (según lo establecido en el apartado 3.2.1). Las variaciones introducidas fueron utilizar $n\text{-SiO}_2$ y $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fuentes de silicio y calcio respectivamente. Una vez realizada la síntesis, los sólidos se caracterizaron a través de espectroscopía micro-Raman, FTIR, SR-FTIR y ^{29}Si NMR. Además, se analizó la morfología de los silicatos cálcicos hidratados a través de TEM.

El análisis de los espectros micro-Raman de las muestras (Figura 20) reveló, al igual que en las síntesis anteriores, un conjunto de bandas centradas a 1010 cm^{-1} (tensión simétrica de tipo ν_1 de unidades Q^2 : Si-O(H) y/o Si-O(Ca)), 880 cm^{-1} (tensión simétrica de tipo ν_1 de unidades Q^1 : Si-O), 669 cm^{-1} (flexión simétrica: Si-O-Si), 485 cm^{-1} (deformación interna de tipo ν_4 : SiO_4^{4-}), 444 cm^{-1} (deformación interna de tipo ν_2 : SiO_4^{4-}) y 327 cm^{-1} (vibración de red: Ca-O), las cuales permiten la identificación de gel C-S-H como producto principal de la reacción por doble descomposición.^{25,39,43,50,52}

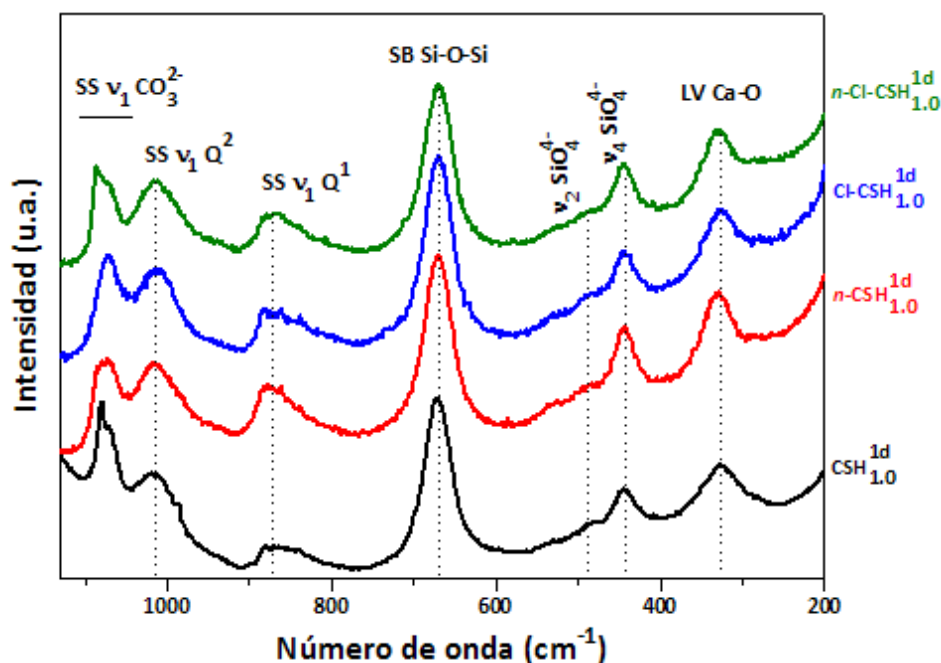


Figura 20. Espectros micro-Raman de los geles C-S-H sintetizados con diferentes materiales de partida ($\lambda=532\text{ nm}$).

También se puede observar la formación de carbonato de calcio amorfo debido a la presencia de una señal localizada a 1070 cm⁻¹ (tensión asimétrica ν_1), y de carbonato de calcio cristalino en la forma polimórfica de calcita por las bandas situadas a 1086 cm⁻¹ (tensión asimétrica ν_1), 712 cm⁻¹ (flexión simétrica ν_4) y 282 cm⁻¹ (vibración de red: Ca-O).^{56-58,124} Cabe destacar que las señales asociadas al carbonato de calcio en forma de calcita están mejor definidas en la muestra CSH_{1.0}^{1d}. La diferencia principal que se observa en los espectros micro-Raman está relacionada con la banda generada por las vibraciones simétricas de tipo ν_1 de unidades Q¹ del enlace Si-O.^{42,43} En las cuatro muestras, el máximo de esta banda se localiza a 880 cm⁻¹, pero en aquéllas que no han sido sintetizadas con Na₂SiO₃·5H₂O se percibe un hombro de forma más acentuada a 841 cm⁻¹, el cual se asocia a unidades Q⁰ generadas, posiblemente, por la presencia de silicatos cálcicos anhidros que han precipitado como impurezas.²⁵ En los espectros de las muestras *n*-CSH_{1.0}^{1d}, Cl-CSH_{1.0}^{1d} y *n*-Cl-CSH_{1.0}^{1d} existen además, unas pequeñas señales centradas en 860 y 837 cm⁻¹, que también pueden asociarse a impurezas de silicatos cálcicos anhidros.

El perfil de los espectros FTIR de las muestras de gel C-S-H (Figura 21) es semejante a los que han sido descritos anteriormente.^{59-61,63,67,125} Las bandas generadas por la presencia del gel C-S-H se localizan a 970 cm⁻¹ (tensiones simétricas y asimétricas de unidades Q²: Si-O(Si) y Si-O(Ca)), 835 cm⁻¹ (tensión de unidades Q_B²: Si-O), 809 cm⁻¹ (tensión de unidades Q¹: Si-O), 665 cm⁻¹ (flexión simétrica: Si-O-Si), 489 y 445 cm⁻¹ (deformaciones internas: SiO₄⁴⁻). Adicionalmente, en todas las muestras se puede detectar la presencia de carbonato de calcio amorfo debido a las bandas situadas a 1476, 1419 cm⁻¹ (tensiones asimétricas ν_3) y 866 cm⁻¹ (flexión asimétrica ν_2), y de carbonato de calcio cristalino en forma de calcita por las bandas que se observan a 1419 cm⁻¹ (tensión asimétrica ν_3), 874 cm⁻¹ (flexión asimétrica ν_2) y 713 cm⁻¹ (flexión simétrica ν_4).⁷²⁻⁷⁴ Al igual que ha sido detectado a través de espectroscopía micro-Raman, mediante FTIR también se observa que las señales de carbonato de calcio en forma de calcita son más intensas en la muestra CSH_{1.0}^{1d}.

Si los espectros FTIR son analizados exhaustivamente, se aprecian tres modificaciones importantes para las diferentes muestras. La primera está asociada a la banda generada por las tensiones simétricas y asimétricas de unidades Q² de los enlaces Si-O(Si) y Si-O(Ca). A pesar de que en todas las muestras el máximo de la banda aparece a 970 cm⁻¹, su anchura varía dependiendo de los materiales de partida que hayan sido utilizados

para la síntesis del gel C-S-H. De este modo, las dos muestras con una mayor anchura de banda son las que se han sintetizado usando $n\text{-SiO}_2$, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por algunos autores,¹²⁶ mientras que la menor anchura se observa para la muestra $\text{CSH}_{1.0}^{1d}$, es decir, aquella que ha sido preparada de la forma tradicional.

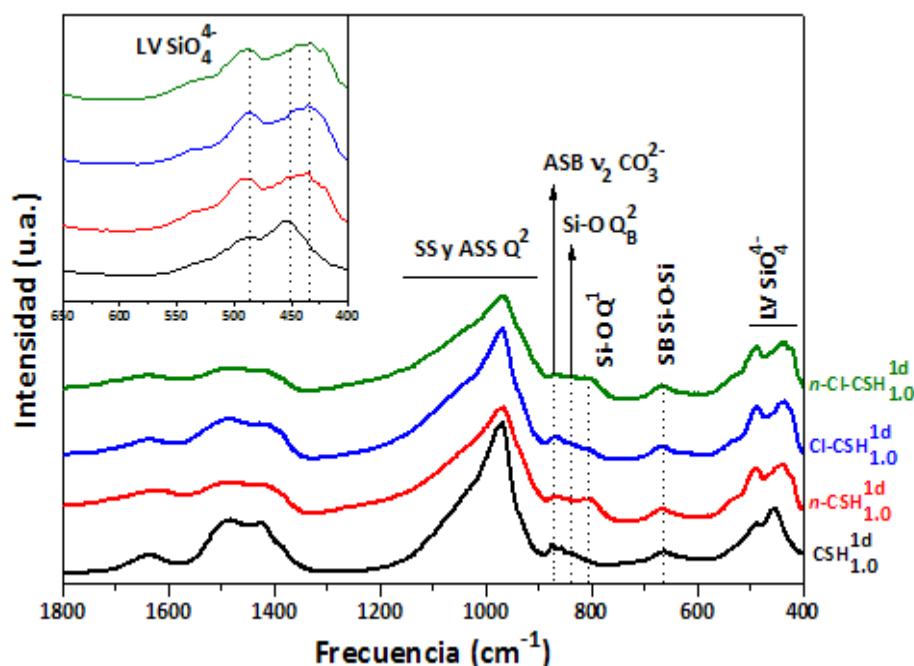


Figura 21. Espectros FTIR de los geles C-S-H sintetizados con diferentes materiales de partida. En la esquina superior izquierda ampliación de la zona comprendida entre 400-660 cm^{-1} .

La segunda modificación que se aprecia está relacionada con las señales debidas a la tensión de unidades Q_B^2 y Q^1 del enlace Si-O. Las muestras $n\text{-CSH}_{1.0}^{1d}$ y $n\text{-CI-CSH}_{1.0}^{1d}$, muestran la banda atribuida a unidades Q_B^2 menos intensa que las otras muestras, y la señal asociada a unidades Q^1 mucho mejor definida. Luego, el uso de $n\text{-SiO}_2$ conlleva la formación de gel C-S-H con una mayor cantidad de unidades diméricas y, por lo tanto, de cadenas más cortas. Por último, existe una alteración en el conjunto de bandas relacionadas con las deformaciones internas de las unidades SiO_4^{4-} . En los espectros FTIR de todas las muestras se observa una señal a 489 cm^{-1} pero, mientras que en la muestra sintetizada por el método tradicional aparece una más a 455 cm^{-1} , en el resto es posible apreciar una convolución de bandas que exhibe dos máximos localizados a 445 y 435 cm^{-1} . Estas señales han sido observadas por algunos autores⁵⁹ en muestras de gel

C-S-H con relaciones Ca/Si mayores que 1.2, lo cual puede ser debido a la formación de cadenas más cortas, como se ha mencionado anteriormente. De este modo, a través de espectroscopías micro-Raman y FTIR, se puede obtener información complementaria sobre la estructura del gel C-S-H, pero sólo la primera ofrece la posibilidad de identificar compuesto cristalinos que han precipitado como impurezas.

La ventaja principal de utilizar un microscopio en la espectroscopía Raman es la capacidad de analizar volúmenes pequeños de muestra. De un modo similar, cuando se usa un microscopio acoplado a un equipo FTIR, la máxima resolución espacial viene definida por la siguiente ecuación:

$$\Delta l = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad [7]$$

En la ecuación [7] Δl es la resolución espacial, λ es la longitud de onda de la radiación infrarroja y NA es la apertura numérica del microscopio. Así, la resolución espacial óptima que se puede conseguir con un microscopio acoplado a un equipo FTIR es de 10 μm , en el intervalo 4000-400 cm^{-1} . Sin embargo, si la fuente de radiación es un sincrotrón, la intensidad de la señal se intensifica tres órdenes de magnitud y se consigue un valor de resolución espacial de 3 μm .¹²⁷ Con el objetivo de obtener unos espectros con mejor resolución, se analizaron las muestras de gel C-S-H mediante SR-FTIR, registrándose la zona del espectro entre 1200-800 cm^{-1} es decir, donde se localiza la convolución de bandas atribuidas a las tensiones simétricas y asimétricas de unidades Q^2 de los enlaces Si-O(Si) y Si-O(Ca). En la Figura 22 se muestra el espectro SR-FTIR de las cuatro muestras sintetizadas y se puede observar que las que han sido sintetizadas con $n\text{-SiO}_2$ presentan la banda asociada a las tensiones simétricas y asimétricas de los enlaces Si-O(Si) y Si-O(Ca) de unidades Q^2 más ancha, lo cual podría indicar la existencia de diferentes entornos de coordinación del silicio en dichas unidades, tal como se apuntó, anteriormente, a través de FTIR. Adicionalmente, a través de SR-FTIR es posible apreciar en las muestras sintetizadas con $n\text{-SiO}_2$, un desplazamiento del máximo de dicha banda hacia menores frecuencias, pasando de 949 a 935 cm^{-1} , el cual indica que se produce una progresiva despolimerización de las cadenas de tetraedros de silicio.⁵⁹

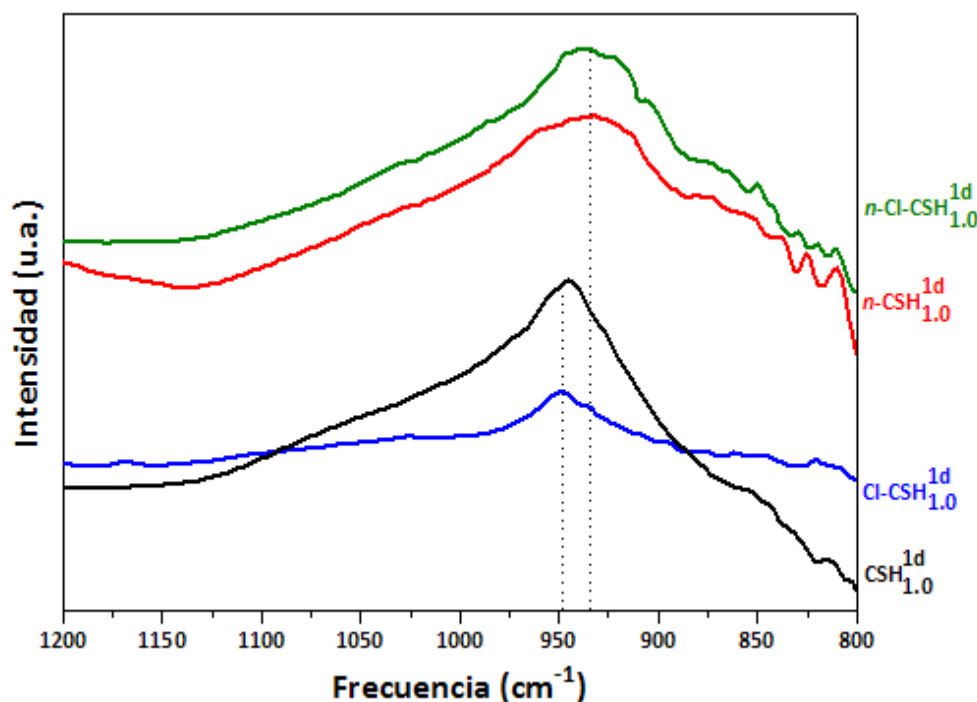


Figura 22. Espectros SR-FTIR de los geles C-S-H sintetizados con diferentes materiales de partida.

A continuación, y con el fin de confirmar las modificaciones estructurales de las muestras por efecto de las diferentes fuentes de calcio y silicio, se examinaron a través de ^{29}Si NMR. El perfil de los espectros de ^{29}Si NMR (Figura 23) exhibe dos bandas principales que se encuentran localizadas a -79.5 y -85.3 ppm, las cuales se asignan a unidades tetraédricas Q^1 y Q^2 respectivamente.^{4,5,109-112,128} Cabe destacar que las muestras sintetizadas con $n\text{-SiO}_2$ muestran la señal que se atribuye a unidades Q^1 mucho más intensa que la que se genera debido a unidades Q^2 , por lo que las cadenas que forman parte de la estructura del gel C-S-H serán más cortas, al igual que se ha observado anteriormente, mediante el análisis de los espectros FTIR (Figura 21). Todas las muestras presentan varias señales en la zona que comprende de -82 a -83 ppm. Algunos autores¹²⁸ han identificado y diferenciado entre distintos tipos de unidades Q^1 y Q^2 presentes en dímeros, pentámeros y octámeros de gel C-S-H mediante el uso de diferentes técnicas de NMR bidimensional. De este modo, las señales situadas a -82 ppm pueden ser debidas a unidades pentaméricas mientras que las que se observan a -83 ppm se atribuyen a unidades octaméricas. Así, las muestras que han sido sintetizadas con $n\text{-SiO}_2$ presentan en el espectro de ^{29}Si NMR pequeñas bandas asociadas a unidades

diméricas y pentaméricas mientras que la muestra $\text{Cl-CSH}_{1.0}^{1d}$ es la única que exhibe una señal referente a unidades octaméricas.

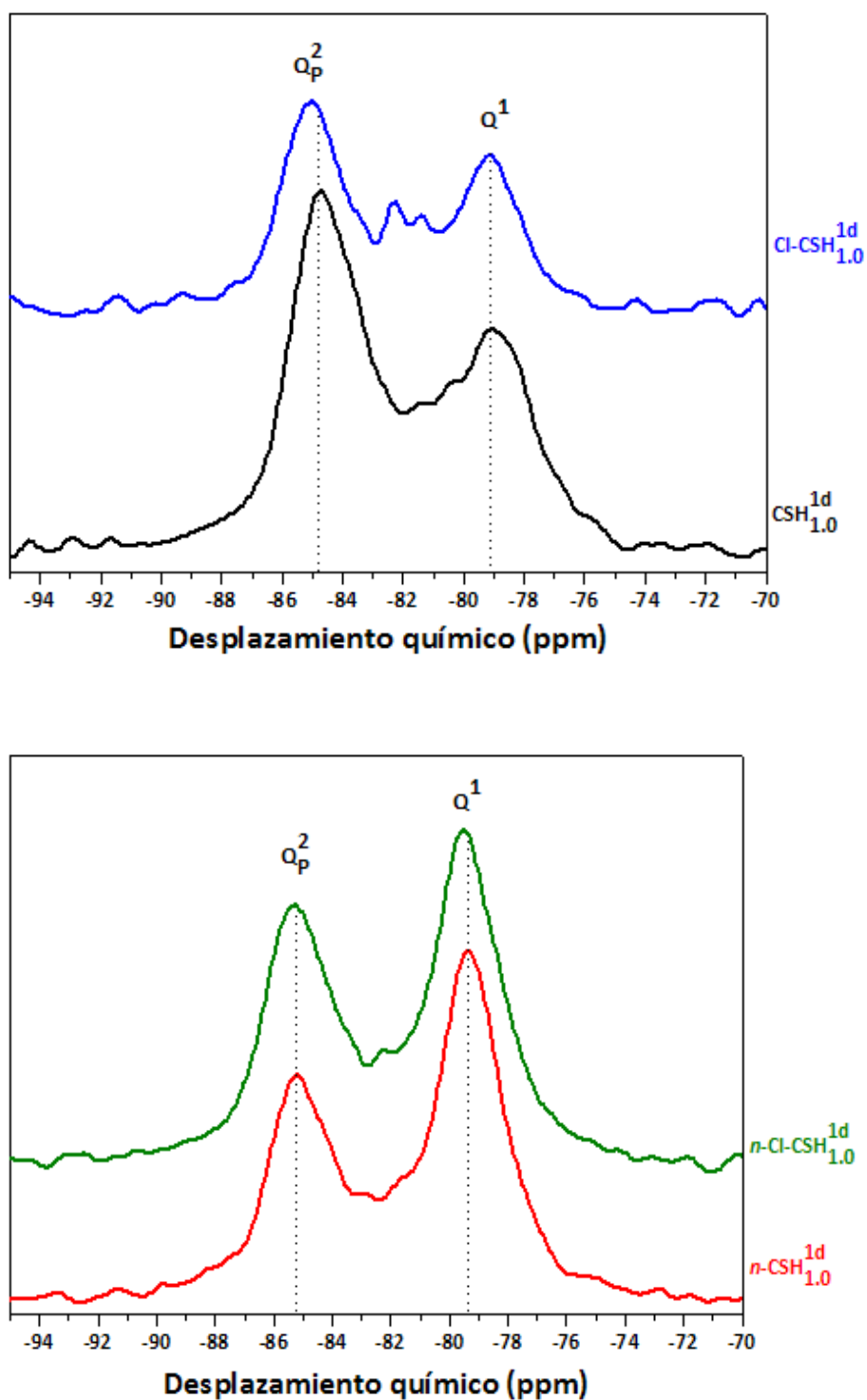


Figura 23. Espectros de ²⁹Si NMR de los geles C-S-H que se han sintetizado con diferentes materiales de partida.

La morfología de las diferentes muestras de gel C-S-H se determinó a través de TEM (Figura 24). El gel C-S-H formado en las muestras que no se han sintetizado con n -SiO₂ exhibe una estructura en forma de láminas delgadas,^{75,116,130} las cuales son más pequeñas en el caso de la muestra CSH_{1.0}^{1d} y más grandes en la muestra Cl-CSH_{1.0}^{1d}, cuya forma recuerda a la que se obtiene en la hidratación del cemento Portland con escorias granuladas de altos hornos en medio alcalino.^{131,132}

Recientemente, algunos autores³⁰ han sintetizado, mediante el método de la doble descomposición, muestras de gel C-S-H, las cuales han sido analizadas a diferentes tiempos (5 minutos-4 horas). El análisis de estas muestras implica que, inicialmente (a los 5 minutos), se forma, mediante un mecanismo de nucleación no clásico, un gel C-S-H con una morfología globular, que actúa como precursor inestable y evoluciona, a los 15 minutos, a un gel C-S-H con una morfología en forma de láminas delgadas. Puesto que las muestras de silicato cálcico hidratado sintetizadas con n -SiO₂ presentan una morfología más globular, podemos considerar que este tipo de nanopartículas estabilizan el precursor inicial del gel C-S-H.

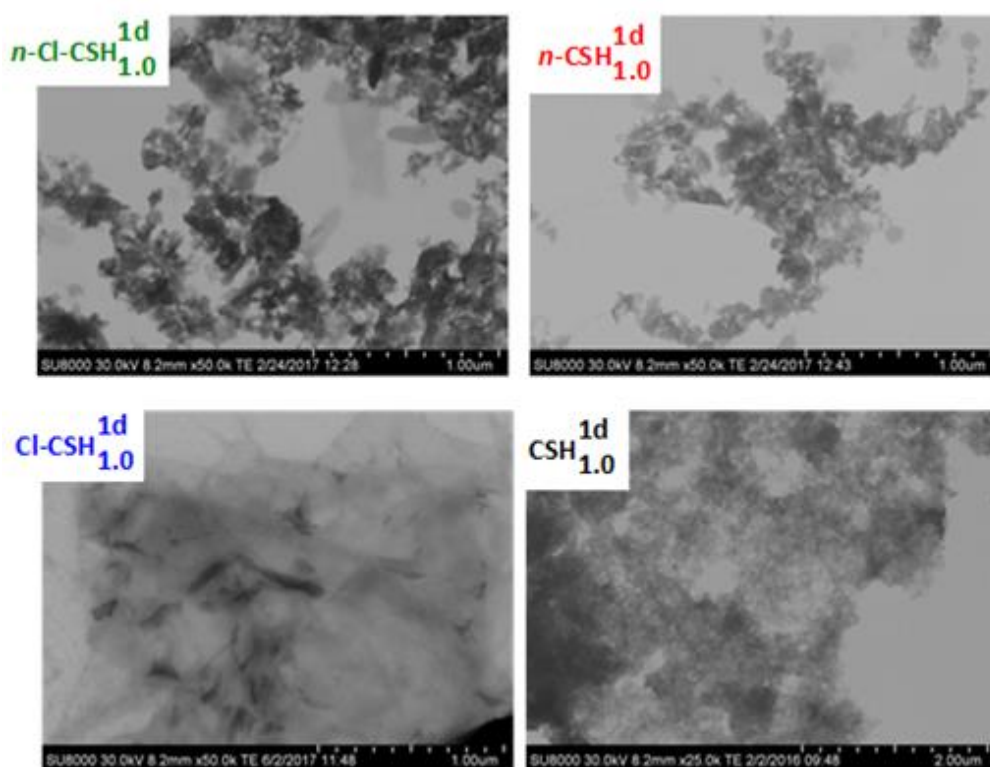


Figura 24. Imágenes obtenidas por TEM de los geles C-S-H sintetizados con diferentes materiales de partida.

4.4.- MODIFICACIONES MICROESTRUCTURALES DE LOS GELES C-S-H Y C₂SH POR EFECTO DE LA IRRADIACIÓN CON LÁSER DE CO₂

Una de las principales características del gel C-S-H formado en la hidratación del cemento es su relación Ca/Si, la cual está intrínsecamente ligada a la estructura del mismo. De este modo, es de gran importancia determinar dicha relación Ca/Si, lo cual no es sencillo, ya que en el proceso de hidratación se forma, en primer lugar, un gel C-S-H con una alta relación Ca/Si, la cual disminuye con el paso del tiempo al reducirse la concentración de calcio presente en el medio.¹⁰⁴

La determinación de la relación Ca/Si del silicato cálcico hidratado se puede realizar, como se ha mencionado anteriormente, a través de técnicas que permitan obtenerla directa (TEM/EDX y XRF) o indirectamente (ICP-OES y DTA/TG). De todas ellas, la más utilizada es TEM/EDX, en cuyo caso, como el examen se realiza sobre una zona muy pequeña de la muestra, es necesario llevar a cabo un número muy elevado de análisis.^{133,134}

Varios autores¹³⁵⁻¹⁴⁰ han llevado a cabo la irradiación de cementos y hormigones con un láser de CO₂, lo cual produce un calentamiento rápido de las muestras y, posteriormente, han caracterizado las diferentes fases cristalinas y amorfas que se han formado dependiendo de las condiciones de irradiación. Basándonos en estos trabajos, se estudió si las posibles fases hidratadas, tras ese rápido calentamiento, sólo pierden el agua de hidratación y, por lo tanto, las posibles fases anhidras formadas mantienen la relación Ca/Si inicial del compuesto de partida. Para ello, se sintetizaron, mediante el método de la doble descomposición, dos muestras de gel C-S-H con relaciones Ca/Si 2.0 y 0.5, y dos muestras de C₂SH, sintetizadas por el método hidrotermal, una con materiales de laboratorio y otra con una ceniza volante (según lo establecido en los apartados 3.2.3.1 y 3.2.3.2 respectivamente). Una vez realizada la síntesis, los sólidos se caracterizaron a través de espectroscopía micro-Raman y difracción de rayos X, a continuación se hicieron las irradiaciones con un láser de CO₂ y, finalmente, los productos se caracterizaron a través de espectroscopía micro-Raman, determinando su relación Ca/Si a través de SEM/EDX.

Los difractogramas de ambas muestras de gel C-S-H (Figura 25) presentan máximos de difracción anchos característicos de una estructura parecida a la 1.4 nm tobermorita nanocristalina y *turbostratic*.³⁴ En los geles C-S-H, las reflexiones más importantes y

que nos dan información sobre la estructura del compuesto, aparecen localizadas a 7.4° y 16.1° .³⁴ Cuando la primera reflexión se observa, se puede llegar a la conclusión de que si ésta se desplaza a valores menores de distancia interplanar, la relación Ca/Si aumenta.¹⁴¹⁻¹⁴³ Sin embargo, la ausencia de esta reflexión en ambos geles conduce a pensar que están constituidas mayoritariamente por capas no apiladas paralelamente e, incluso, aisladas. Algunos autores^{144,145} establecen que la segunda reflexión disminuye en intensidad al disminuir la ocupación de los átomos de silicio en los tetraedros puente y, consecuentemente, al aumentar la relación Ca/Si. Estos hechos indican que la relación Ca/Si de las muestras de gel C-S-H sintetizadas por el método de la doble descomposición está comprendida entre 0.8-1.0, tal como se demostró en el apartado 4.1. Adicionalmente, ambas muestras de gel C-S-H presentan un hombro a 29.4° que indica la presencia de carbonato de calcio en la forma polimórfica de calcita.

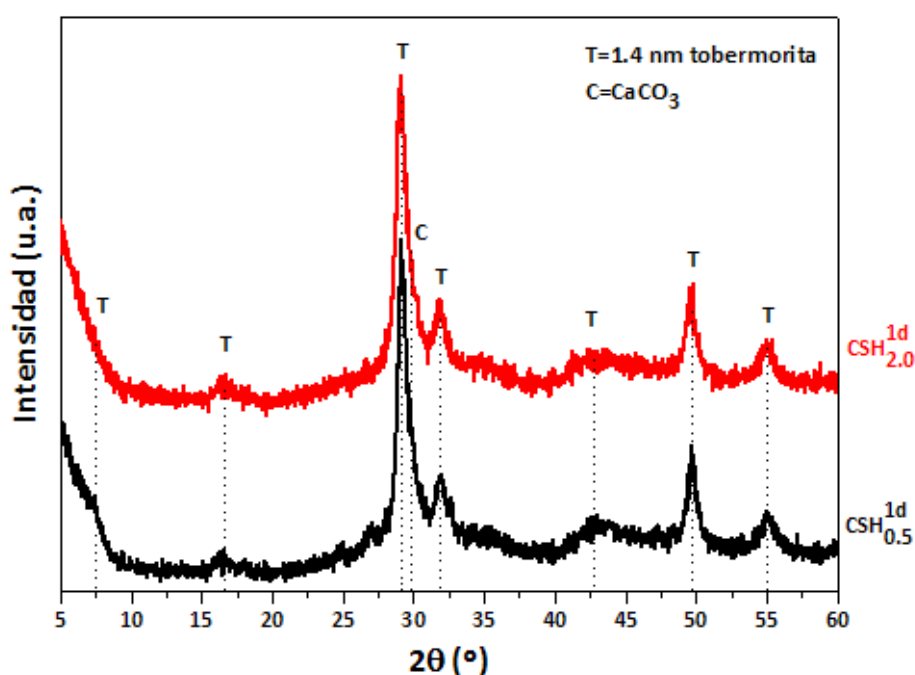


Figura 25. Difractogramas de las muestras de gel C-S-H con relaciones Ca/Si 0.5 y 2.0.

Mediante espectroscopía micro-Raman (Figura 26) se observa que los espectros de estas muestras de gel C-S-H exhiben un conjunto de bandas características del gel C-S-H centradas a 1010 cm^{-1} (tensión simétrica de tipo ν_1 de unidades Q^2 : Si-O(H) y/o Si-O(Ca)), 880 cm^{-1} (tensión simétrica de tipo ν_1 de unidades Q^1 : Si-O), 669 cm^{-1} (flexión simétrica: Si-O-Si), 485 cm^{-1} (deformación interna de tipo ν_4 : SiO_4^{4-}), 444 cm^{-1}

(deformación interna de tipo ν_2 : SiO_4^{4-}) y 327 cm^{-1} (vibración de red: Ca-O).^{25,39,43,50,52} Sin embargo, a pesar de que ambos espectros son característicos del gel C-S-H, presentan dos diferencias bien definidas. En primer lugar, la banda que aparece a 675 cm^{-1} se desplaza hasta 669 cm^{-1} a medida que aumenta la relación Ca/Si debido a pequeños cambios en el ángulo Si-O-Si originados por el acoplamiento de los átomos de silicio con los oxígenos puente.^{25,37,38} Además, la señal que aparece a 880 cm^{-1} es más intensa en la muestra $\text{CSH}_{2.0}^{1d}$, lo cual implica que este gel C-S-H presenta un mayor número de unidades Q^1 y, consecuentemente, está más polimerizado.^{25,43,46}

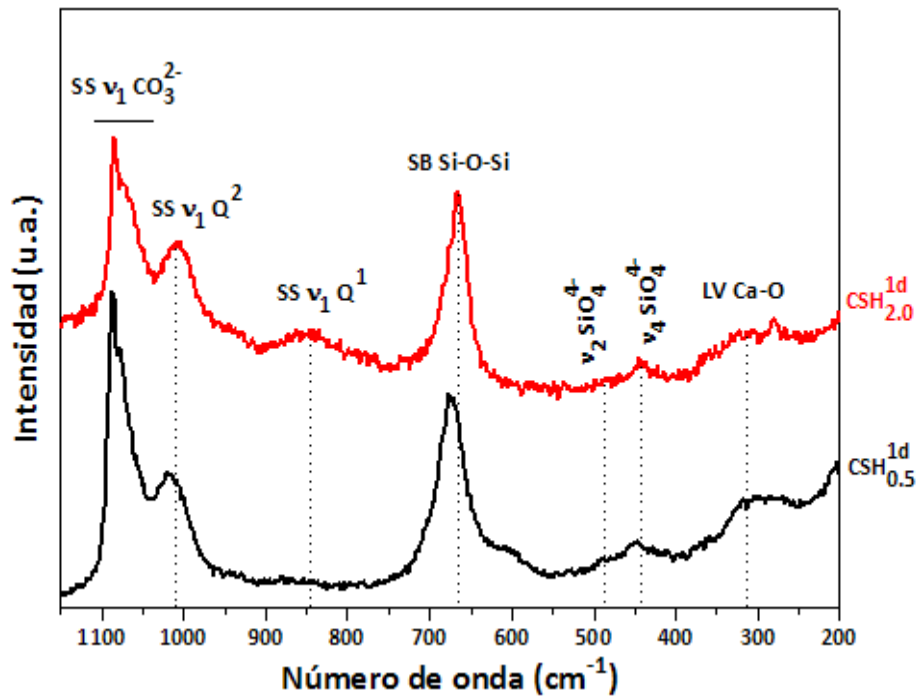


Figura 26. Espectros micro-Raman de las muestras de gel C-S-H con relaciones Ca/Si 0.5 y 2.0 ($\lambda=785\text{ nm}$).

Adicionalmente, se observa la formación de carbonato de calcio amorfo debido a la presencia de una señal localizada a 1070 cm^{-1} (tensión asimétrica ν_1), y de carbonato de calcio cristalino en la forma polimórfica de calcita por las bandas situadas a 1086 cm^{-1} (tensión asimétrica ν_1), 712 cm^{-1} (flexión simétrica ν_4) y 282 cm^{-1} (vibración de red: Ca-O).^{56-58,124}

Los difractogramas de las muestras de C_2SH (Figura 27) sintetizadas hidrotérmalmente son muy diferentes entre sí, ya que los materiales de partida presentan composiciones químicas diferentes. La muestra que ha sido sintetizada con SiO_2 y CaO , presenta las reflexiones características del compuesto $\alpha-C_2SH$, de fórmula química $Ca_2[SiO_3(OH)](OH)$, impurificado con carbonato de calcio.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ Por otra parte, la muestra sintetizada a partir de una ceniza volante, exhibe las reflexiones de un silicato cálcico hidratado de relación Ca/Si 2.0, un aluminosilicato cálcico hidratado, portlandita y carbonato de calcio.

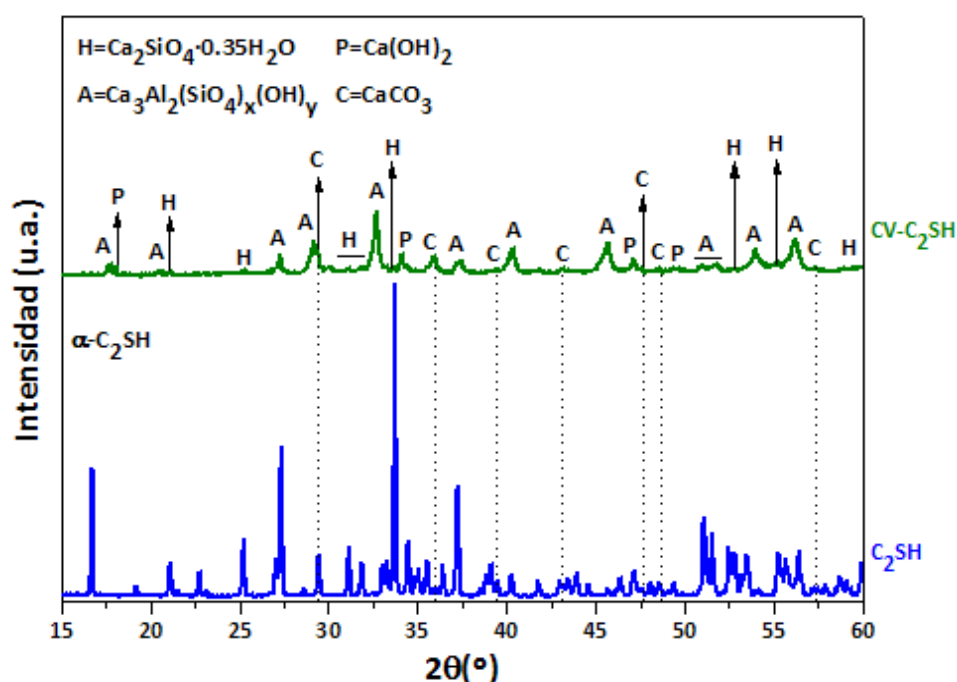


Figura 27. Difractogramas de las muestras de C_2SH sintetizadas con reactivos de laboratorio y con una ceniza volante.

Sin embargo, los espectros micro-Raman (Figura 28) de estas muestras presentan una elevada fluorescencia que enmascara las señales de los compuestos anteriormente identificados mediante difracción de rayos X. La muestra C_2SH presenta un conjunto de bandas localizadas a 965, 858, 742 y 425 cm^{-1} que se atribuyen a la presencia del grupo silicato. Las tres primeras señales se asocian a tensiones simétricas del grupo silicato, mientras que la última se debe a las vibraciones de red de dicho grupo. El espectro también exhibe una pequeña banda a 372 cm^{-1} que se origina por vibraciones de red del enlace $Ca-O$.^{149,150} Adicionalmente, se observa la presencia de carbonato de calcio

cristalino en la forma polimórfica de calcita debido a la banda situada a 1086 (tensión asimétrica ν_1) cm^{-1} .⁵⁸ No obstante, en el espectro de la muestra CV-C₂SH sólo es posible distinguir una señal muy débil a 858 cm^{-1} asociada a tensiones simétricas del grupo silicato.

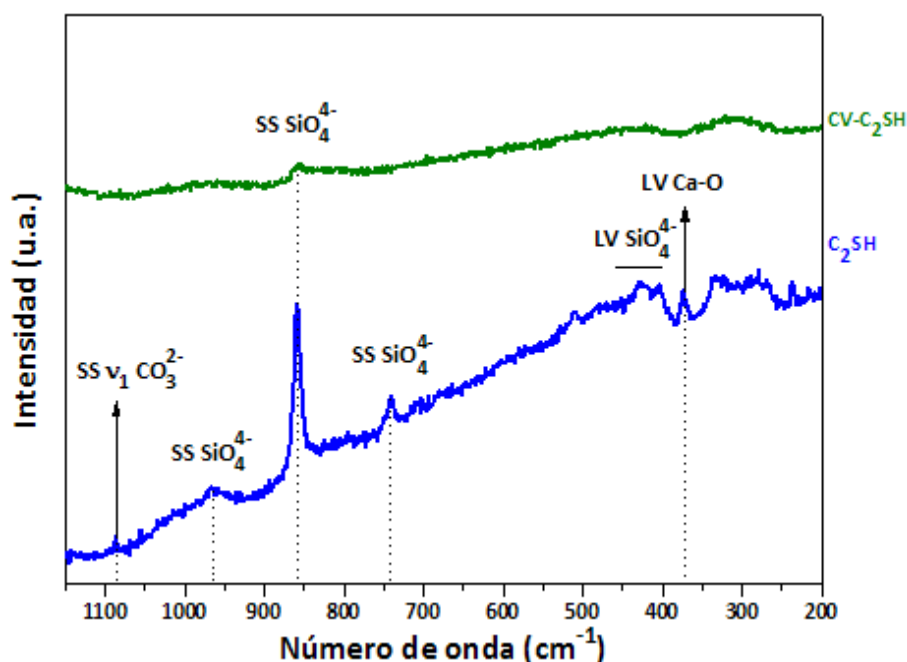


Figura 28. Espectros micro-Raman de las muestras de C₂SH sintetizados con reactivos de laboratorio y con una ceniza volante ($\lambda=785$ nm).

Una vez caracterizados los sólidos, se hicieron pastillas de los mismos y, a continuación, se irradiaron con un láser de CO₂ (Figura 29). El estudio de los productos obtenidos se realizó mediante espectroscopía micro-Raman de diferentes zonas pertenecientes a la región irradiada.

El análisis de los espectros micro-Raman (Figura 30) de varios puntos de la región irradiada de la pastilla de gel C-S-H con relación Ca/Si 0.5 permite la identificación de α -CS debido a las bandas centradas a 1071, 1042, 1019, 982, 929, 577, 553, 505, 370, 187, y 138 cm^{-1} .^{62,151} Adicionalmente, otro conjunto de bandas localizadas a 1042, 1019, 996, 970, 885, 688, 635, 411 y 166 cm^{-1} se atribuyen a la presencia de β -CS.^{152,153}

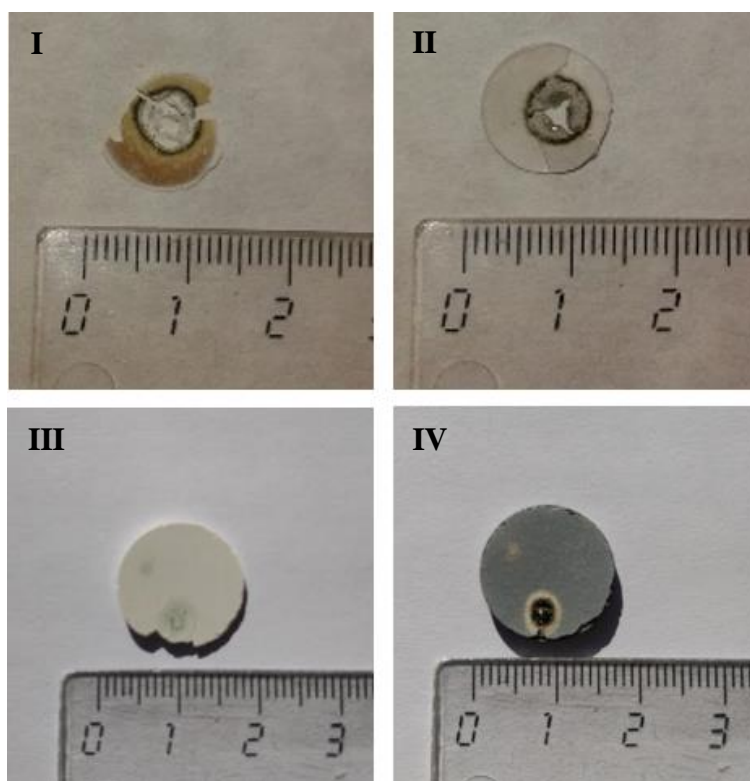


Figura 29. Pastillas de las diferentes muestras irradiadas con láser CW CO₂. I. CSH_{0.5}^{1d}, II. CSH_{2.0}^{1d}, III. C₂SH y IV. CV-C₂SH.

El silicato cálcico tiene tres formas polimórficas, una de baja temperatura, denominada wollastonita (β -CS), una metaestable, conocida como pseudowollastonita, y otra de alta temperatura, denominada parawollastonita (α -CS). La forma β -CS se sintetiza a temperaturas próximas a los 800 °C mientras que la α -CS necesita temperaturas cercanas a los 1200 °C.¹⁰⁴ De este modo, al haberse formado la fase α -CS podemos llegar a la conclusión de que se han alcanzado, al menos, 1200 °C.

La síntesis de C-S-H con relación Ca/Si_{th} 0.5 mediante el método de la doble descomposición origina un gel con relación Ca/Si_{exp} 1.0, tal como se demostró en el apartado 4.1. Este es el motivo por el cual al irradiar la muestra y eliminar el agua de hidratación de las fases silicato, se genera CS, manteniéndose tras la irradiación, la relación Ca/Si inicial.

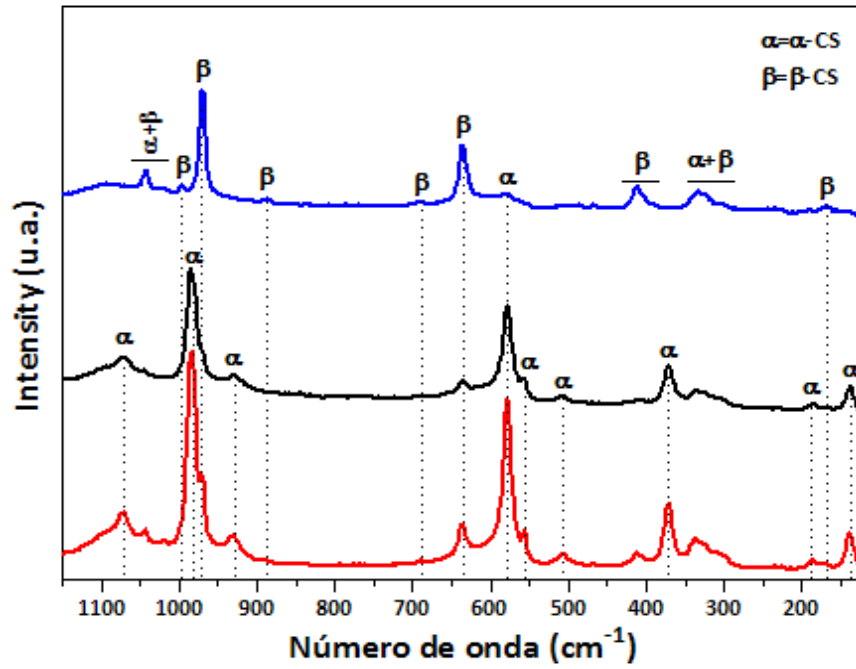


Figura 30. Espectros micro-Raman de diferentes puntos de la región irradiada de la pastilla de gel C-S-H con relación Ca/Si 0.5 ($\lambda=785$ nm).

En relación a diferentes puntos de la región irradiada de la pastilla de gel C-S-H con relación Ca/Si 2.0, en los espectros micro-Raman (Figura 31) se aprecia la presencia de α -CS debido a las bandas localizadas a 1074, 983, 931, 576, 554, 509, 371, 186 y 138 cm^{-1} .^{62,151} Sin embargo, en esta muestra se observa que la formación de la fase α -CS ha sido más homogénea a lo largo de la muestras que en el caso anterior. Adicionalmente, los espectros exhiben dos pequeñas bandas a 860 y 844 cm^{-1} que posibilitan la identificación de larnita o Ca_2SiO_4 (β -C₂S).^{154,155}

Como se ha mencionado anteriormente, el gel C-S-H con relación Ca/Si_{th} 2.0, sintetizado por el método de la doble descomposición, tiene una relación $\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$ 1.0. Tras la irradiación se obtiene, principalmente, CS, lo que confirma que se obtiene mayoritariamente un gel C-S-H con relación Ca/Si 1.0, confirmando este hecho. Además, se forma una pequeña cantidad de β -C₂S, lo que indica que también se origina una pequeña cantidad del gel C-S-H con relación Ca/Si 2.0. En este sentido, es necesario ampliar los estudios de estabilidad de ambas fases en diferentes condiciones.

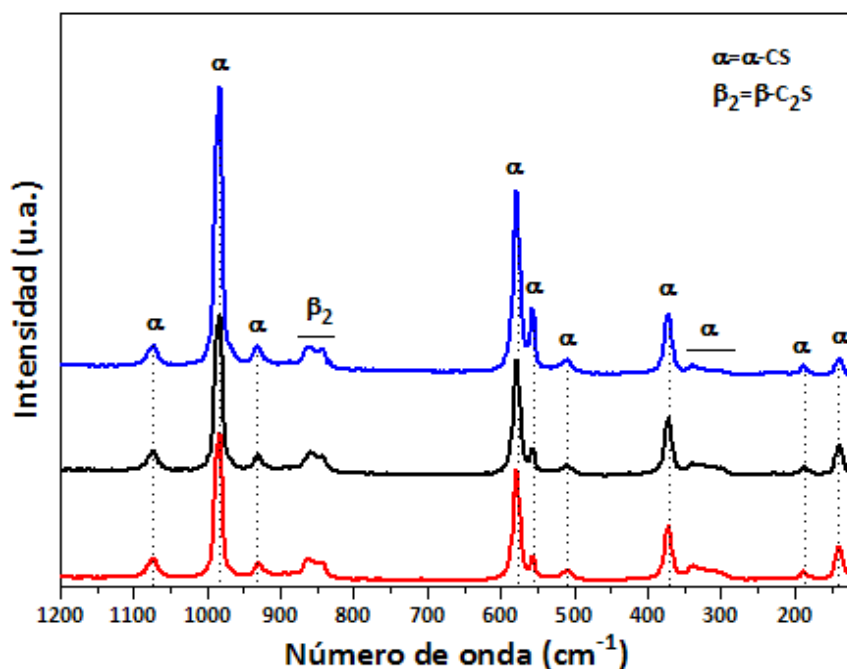


Figura 31. Espectros micro-Raman de diferentes puntos de la región irradiada de la pastilla de gel C-S-H con relación Ca/Si 2.0 ($\lambda=785\text{ nm}$).

Cuando se analizan los espectros micro-Raman (Figuras 32 y 33) de varios puntos de la zona irradiada de la pastilla de C_2SH sintetizada con materiales de laboratorio, se observa un conjunto de bandas centradas a 976, 895, 873, 858, 844, 421, y 370 cm^{-1} que permiten identificar la fase $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Asimismo, las señales localizadas a 922, 883, 836, 812 y 179 cm^{-1} se atribuyen a la fase $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.^{154,155} Por último, cabe destacar la aparición de una pequeña banda a 3616 cm^{-1} , la cual está asociada a los grupos OH de la portlandita.^{25,156} Esta portlandita se ha formado a partir de la reacción de hidratación del óxido de calcio con el vapor de agua liberado en las reacciones de deshidratación.

En este caso, los productos que se han obtenido mediante la irradiación del C_2SH mantienen la relación Ca/Si del compuesto de partida, e indican que el enfriamiento ha sido distinto en los diferentes puntos de la muestra. Además, se ha observado la presencia de portlandita estable, ya que no se ha carbonatado en el ambiente de laboratorio en el que se mantuvo.

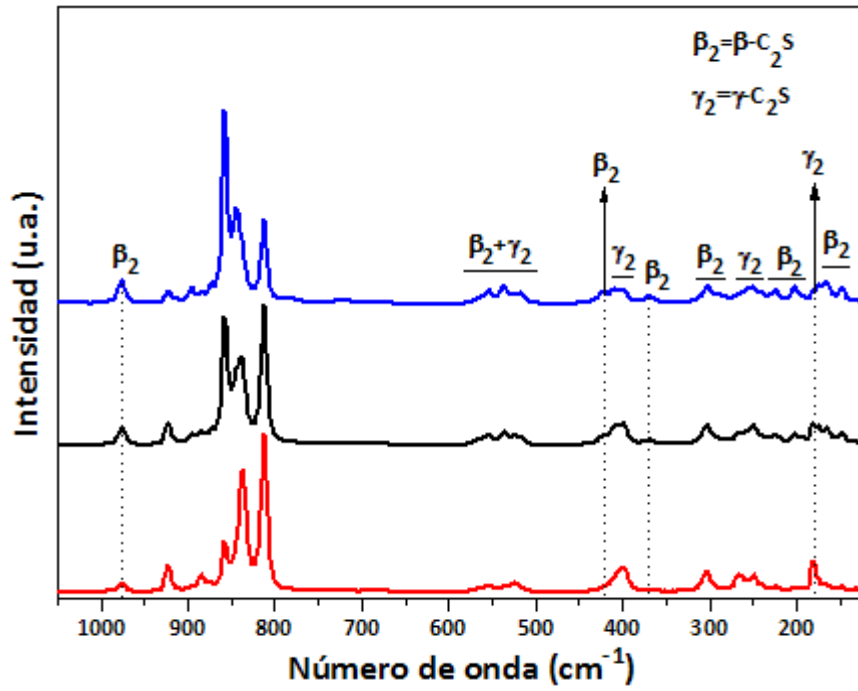


Figura 32. Espectros micro-Raman de diferentes puntos de la región irradiada de la pastilla de C₂SH sintetizada con materiales de laboratorio ($\lambda=785$ nm).

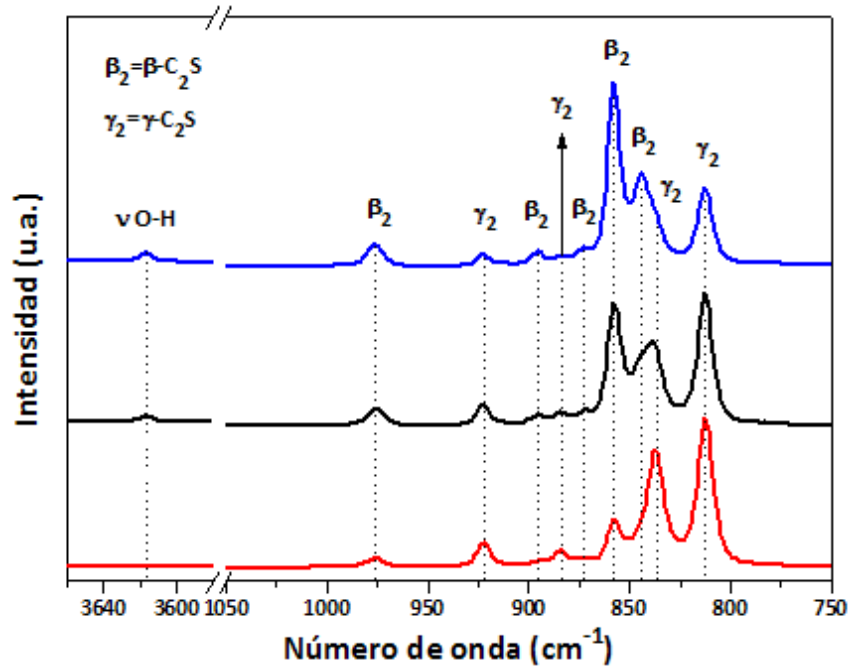


Figura 33. Ampliación de los espectros micro-Raman de diferentes puntos de la región irradiada de la pastilla de C₂SH sintetizada con materiales de laboratorio ($\lambda=785$ nm).

Los espectros micro-Raman (Figura 34) de diferentes puntos de la muestra de CV-C₂SH sintetizada a partir de una ceniza volante presenta un conjunto de bandas centradas a 973, 856, 845, 420, 371 y 295 cm⁻¹ que posibilitan la identificación de la fase β -C₂S. Además, el espectro exhibe de una pequeña banda a 946 cm⁻¹, la cual se atribuye a la formación de la fase α_L '-C₂S.¹⁵⁴ Esta fase se sintetiza a 860 °C y es metaestable, por lo que su presencia podría deberse a que ha sido estabilizada mediante la inclusión de iones extraños en su red cristalina, provenientes de la ceniza volante.

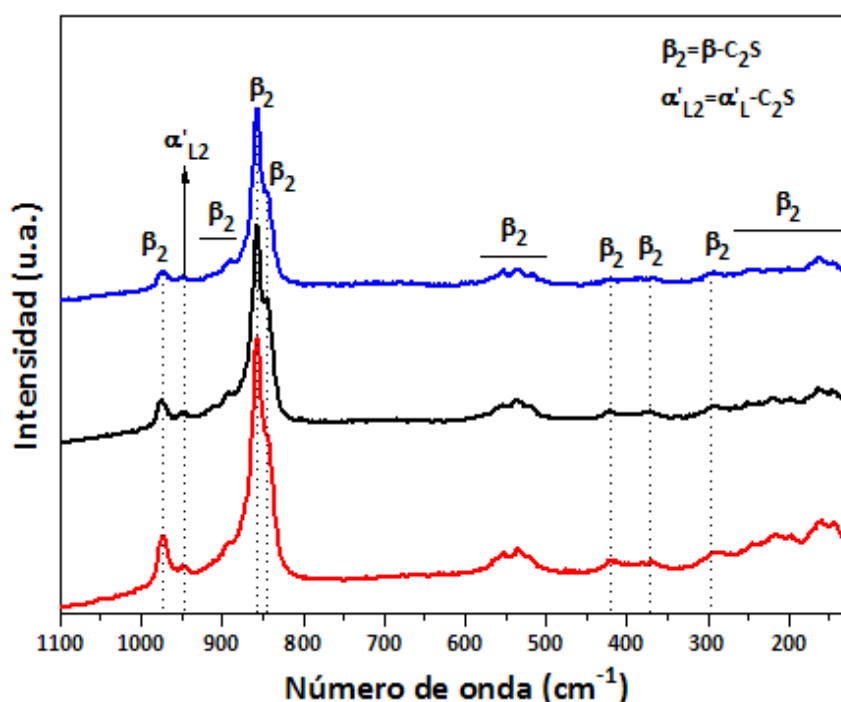


Figura 34. Espectros micro-Raman de diferentes puntos de la región irradiada de la pastilla de C₂SH sintetizada con una ceniza volante ($\lambda=785$ nm).

Las relaciones Ca/Si de las muestras de gel C-S-H y C₂SH, antes y después de la irradiación, se determinaron a través de SEM/EDX, pudiéndose comprobar que todas ellas presentan una relación Ca/Si experimental que no se corresponde con la teórica (Tabla 7). Así, a través del método de la doble descomposición utilizado para llevar a cabo la síntesis de gel C-S-H, sólo se pueden sintetizar muestras del mismo con una relación Ca/Si que oscile entre 0.8-1.0 (según lo establecido en el apartado 4.1). De este modo, aun suponiendo que ambas muestras de gel C-S-H presenten una relación Ca/Si teórica próxima a 1.0, las relaciones Ca/Si experimentales, determinadas mediante

SEM/EDX, siguen siendo superiores a las teóricas (1.3-1.4). Este hecho puede deberse a la presencia de diferentes tipos de carbonatos cálcicos identificados por espectroscopía micro-Raman (Figura 26).

Tabla 7. Relación Ca/Si teórica y relaciones Ca/Si y Ca/(Si+Al) experimentales para las muestras de gel C-S-H y C₂SH irradiadas y no irradiadas.

Muestra	Ca/Si _{th}	Ca/Si _{exp}	Ca/(Si+Al) _{exp}
CSH _{0.5} ^{1d} irradiada	-	1.38 ± 0.12	1.37 ± 0.12
CSH _{0.5} ^{1d} no irradiada	0.5	1.25 ± 0.07	1.24 ± 0.07
CSH _{2.0} ^{1d} irradiada	-	1.64 ± 0.14	1.62 ± 0.12
CSH _{2.0} ^{1d} no irradiada	2.0	1.39 ± 0.16	1.36 ± 0.16
C ₂ SH irradiada	-	2.75 ± 0.13	2.72 ± 0.13
C ₂ SH no irradiada	2.0	2.69 ± 0.29	2.65 ± 0.29
CV-C ₂ SH irradiada	-	2.53 ± 0.41	1.35 ± 0.20
CV-C ₂ SH no irradiada	2.0	2.87 ± 0.11	1.68 ± 0.50

En el caso de la muestra CSH_{0.5}^{1d} irradiada, a través de espectroscopía micro-Raman (Figura 30) sólo se identifica α -CS y β -CS, ambos compuestos con relación Ca/Si 1.0. A través de SEM/EDX se determinó una relación Ca/Si experimental de 1.4, es decir, un valor superior al de las fases identificadas mediante espectroscopía micro-Raman. Este hecho implica que las posibles fases presentes en la muestra, con calcio en su estructura, y que hacen que aumente la relación Ca/Si, se encuentren en una proporción por debajo del límite de detección de la espectroscopía micro-Raman.

Con respecto a la muestra CSH_{2.0}^{1d} irradiada, en los espectros micro-Raman (Figura 31) se identifican las fases α -CS y β -C₂S, de forma que la relación Ca/Si experimental determinada por SEM/EDX se asemeja a la correspondiente mezcla de ambos compuestos.

En la Figura 35 se presenta el diferente aspecto, observado mediante SEM/EDX, de las muestras CSH_{0.5}^{1d} y CSH_{2.0}^{1d} antes y después de la irradiación. Como se ha mencionado anteriormente, a través de espectroscopía micro-Raman se observó que ambas muestras presentaban, inicialmente, diferencias en cuanto a su grado de polimerización y su relación Ca/Si. Sin embargo, aunque el aspecto es similar para ambas muestras antes de la irradiación, después de la misma el aspecto es completamente diferente, con elevada

porosidad para la muestra $\text{CSH}_{0.5}^{1d}$, y aspecto laminar con baja porosidad para la muestra $\text{CSH}_{2.0}^{1d}$.

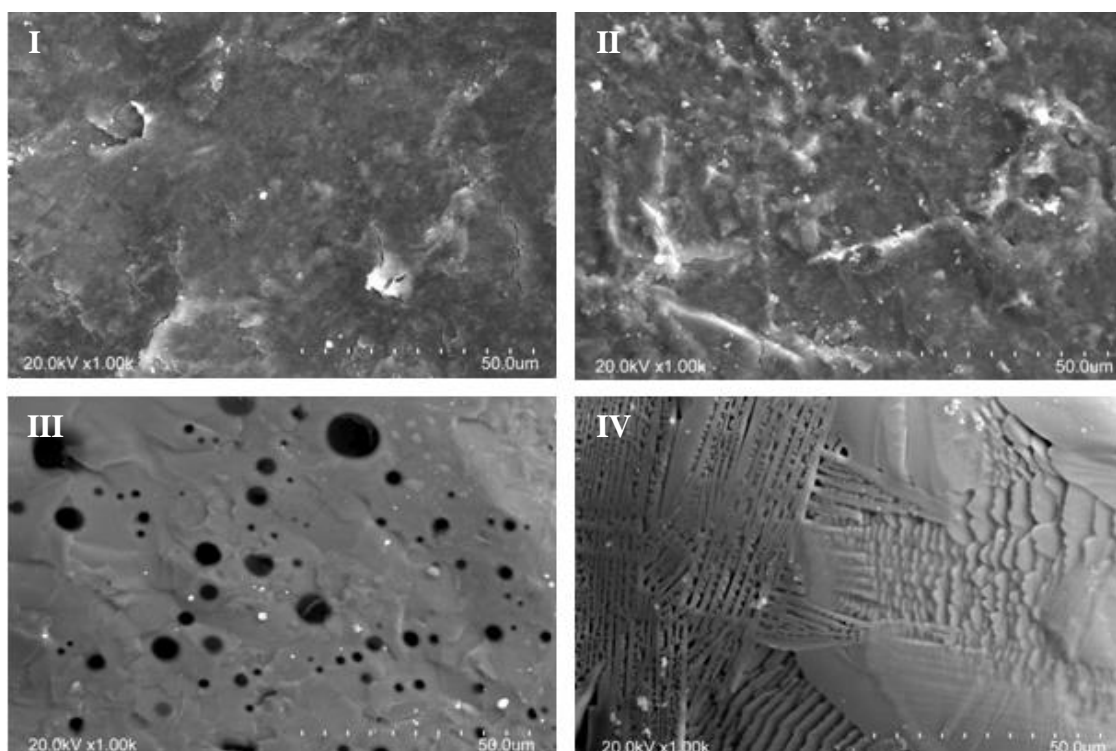


Figura 35. Imágenes obtenidas por SEM/EDX de las diferentes muestras. I. $\text{CSH}_{0.5}^{1d}$ antes de la irradiación, II. $\text{CSH}_{2.0}^{1d}$ antes de la irradiación, III. $\text{CSH}_{0.5}^{1d}$ después de la irradiación y IV. $\text{CSH}_{2.0}^{1d}$ después de la irradiación.

Con respecto a las muestras de C_2SH , en ambas se determinó, mediante SEM/EDX, una relación Ca/Si experimental (2.6-2.9) superior a la teórica, lo cual se debe a la presencia de carbonato de calcio y portlandita, identificados a través de difracción de rayos X (Figura 27). Por otra parte, se debe considerar que, en el caso de la muestra sintetizada con una ceniza volante, existen otras muchas fases que han podido aportar calcio además de otros elementos tales como hierro, aluminio, etc.

En la muestra de C_2SH sintetizada con materiales de laboratorio e irradiada, la relación Ca/Si experimental que se determinó mediante SEM/EDX, se incrementa debido a la presencia de placas de portlandita, identificada a través de espectroscopía micro-Raman (Figura 33) y SEM/EDX (Figura 36).

Con respecto a la muestra de C_2SH sintetizada con la ceniza volante, la relación Ca/Si experimental antes de la irradiación, determinada a través de SEM/EDX, es superior a la

que se determinó posteriormente. Sin embargo, en este caso debe calcularse la relación $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$, ya que la ceniza volante contiene aluminio, el cual se incorpora al C_2SH como se observa mediante difracción de rayos X (Figura 27). Además, esta muestra de C_2SH está formada, principalmente, por fases que contienen calcio, silicio y aluminio en sus estructuras y es difícil controlar dónde se incorporan los diferentes elementos. En la Figura 37 se observa que, cuando la cantidad de silicio disminuye, la de aluminio aumenta, lo cual nos indica no sólo que el C_2SH inicial tenía silicio sustituido por aluminio, sino que dicha sustitución se mantiene después de la irradiación.

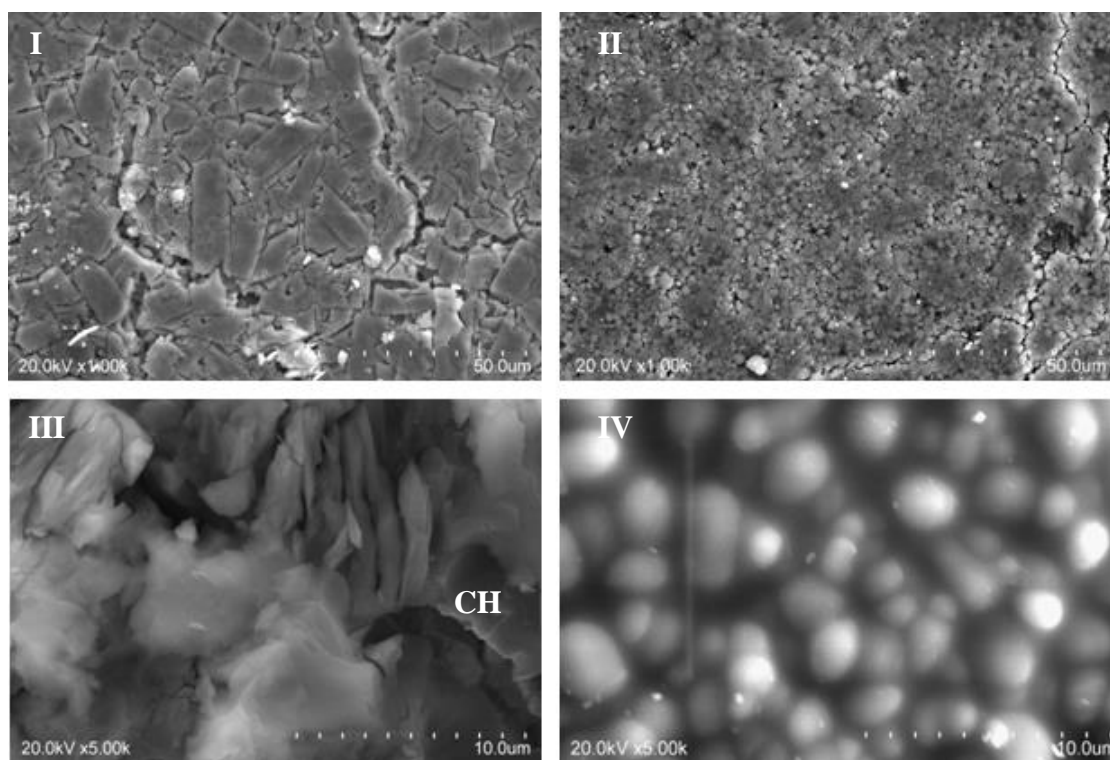


Figura 36. Imágenes obtenidas por SEM/EDX de las diferentes muestras. I. C_2SH antes de la irradiación, II. CV- C_2SH antes de la irradiación, III. C_2SH después de la irradiación (CH-placas de portlandita) y IV. CV- C_2SH después de la irradiación.

En la Figura 36 se observa el aspecto de las muestras C_2SH y CV- C_2SH antes y después de la irradiación. Inicialmente, la muestra sintetizada con materiales de laboratorio presenta un aspecto en forma de placas, la cual es característica del $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, mientras que la que ha sido sintetizada con una ceniza volante se asemeja a pequeñas esferas procedentes de la misma. Al igual que se ha mencionado anteriormente, las diferencias observadas en las estructuras de ambas muestras de C_2SH han originado un

comportamiento diferente frente a la elevada temperatura a la que se han sometido. Así, si representamos la cantidad de calcio, silicio y aluminio presente en diferentes zonas de la muestra (Figura 37), se observa que en las zonas oscuras el aluminio aumenta, mientras que en las zonas claras, el silicio aumenta, lo que indica que se produce la sustitución selectiva del aluminio por silicio en la muestra irradiada.

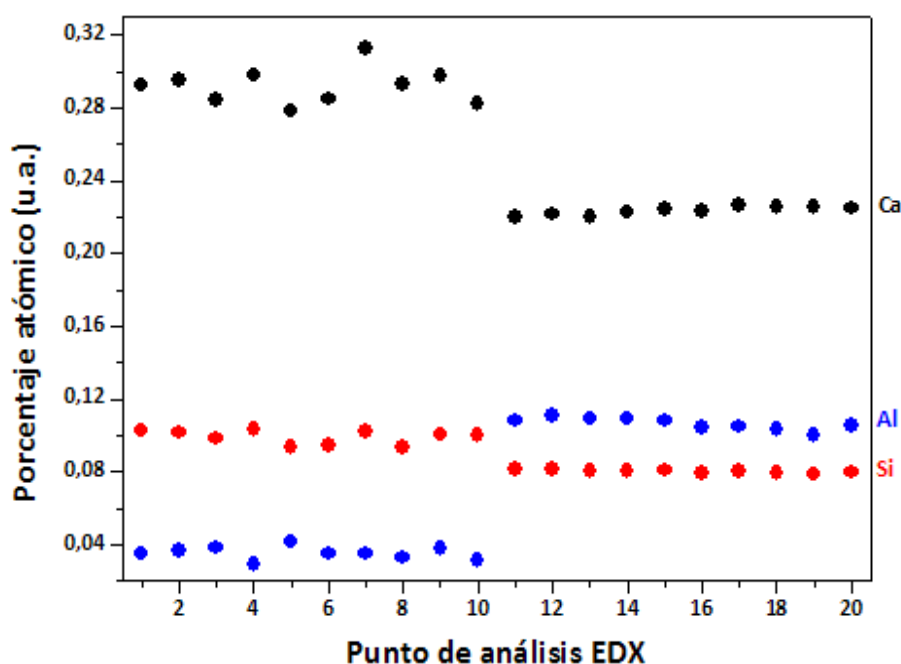


Figura 37. Representación gráfica de los porcentajes atómicos de calcio, silicio y aluminio determinadas por EDX en la muestra CV-C₂SH tras la irradiación.

4.5.- MODIFICACIONES MICROESTRUCTURALES DEL CEMENTO POR EFECTO DE LA IRRADIACIÓN CON LÁSER DE CO₂

El cemento es un material de construcción que se encuentra omnipresente en todos los proyectos arquitectónicos e ingenieriles debido a sus importantes propiedades mecánicas. Dichas propiedades se modifican cuando este material se somete a condiciones extremas como elevadas temperaturas, hecho que viene asociado a diversos cambios físicos y químicos que ocurren en el mismo.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ El aumento de temperatura provoca que el agua líquida, presente en el cemento, cambie a estado gaseoso, y este cambio altera la forma por la cual el calor se transmite desde la superficie del material hasta su interior. Este proceso de evaporación del agua libre se produce entre 100-200

°C, lo cual origina presiones internas en el cemento y, consecuentemente, el agrietamiento del mismo. Cuando se alcanzan temperaturas de 300 °C, toda el agua libre se ha evaporado y la resistencia del material ha disminuido entre un 15-40 % aproximadamente. A partir de 600 °C tiene lugar el proceso de deterioro más importante del cemento, el cual hace que su resistencia disminuya de manera significativa hasta quedar en valores que oscilan entre un 7-25% del valor inicial.^{157,160,161} Desde un punto de vista composicional, las reacciones químicas que se producen en el cemento cuando se incrementa la temperatura son, fundamentalmente: la descomposición de la etringita entre 60-80 °C, la deshidratación del gel C-S-H entre 80-100 °C, la deshidratación de la portlandita en torno a 400 °C, y la descomposición del carbonato de calcio entre 600-900 °C.¹⁶² Además, otro proceso importante que puede darse, en torno a 840-855 °C, es el reordenamiento estructural del gel C-S-H en wollastonita.¹⁶¹ Recientemente, algunos autores¹⁶³ han determinado que la temperatura a la cual el gel C-S-H se transforma en wollastonita aumenta al aumentar su relación Ca/Si.

Con el objetivo de estudiar la evolución química del gel C-S-H formado en el proceso de hidratación del cemento, se sintetizaron probetas de cemento Portland (según lo establecido en el apartado 3.2.3.3). Una vez realizada la síntesis, se irradiaron con un láser continuo de CO₂ y, finalmente, los productos formados se caracterizaron por espectroscopía micro-Raman.

El difractograma (Figura 38) del cemento Portland usado para conformar las probetas muestra, inicialmente, las reflexiones típicas de los principales componentes del cemento (C₃S, β-C₂S, C₃A y C₄AF), además de las señales características del carbonato de calcio y del yeso. Tras el proceso de curado durante 50 días a 21 °C con una humedad relativa del 99 % y, posteriormente, 5 años al aire, las probetas se volvieron a caracterizar a través de difracción de rayos X, comprobando que se habían formado como fases cristalinas: etringita, portlandita y carbonato de calcio. La presencia de gel C-S-H se refleja en la aparición de una banda ancha entre 25-35°. Adicionalmente, se siguen observando, pero menos intensas, algunas de las reflexiones características del C₃S y del β-C₂S.¹⁶⁴

Los espectros micro-Raman de las probetas de cemento sin irradiar no se presentan debido a que la fluorescencia de las muestras es muy alta y sólo es posible observar dos pequeñas señales. La primera aparece centrada a 1085 cm⁻¹ y se asigna a la tensión asimétrica de tipo ν₁ del carbonato de calcio cristalino en la forma polimórfica de

calcita, mientras que la segunda se localiza en 3616 cm^{-1} y se genera por la tensión simétrica del enlace O-H de la portlandita.^{25,156}

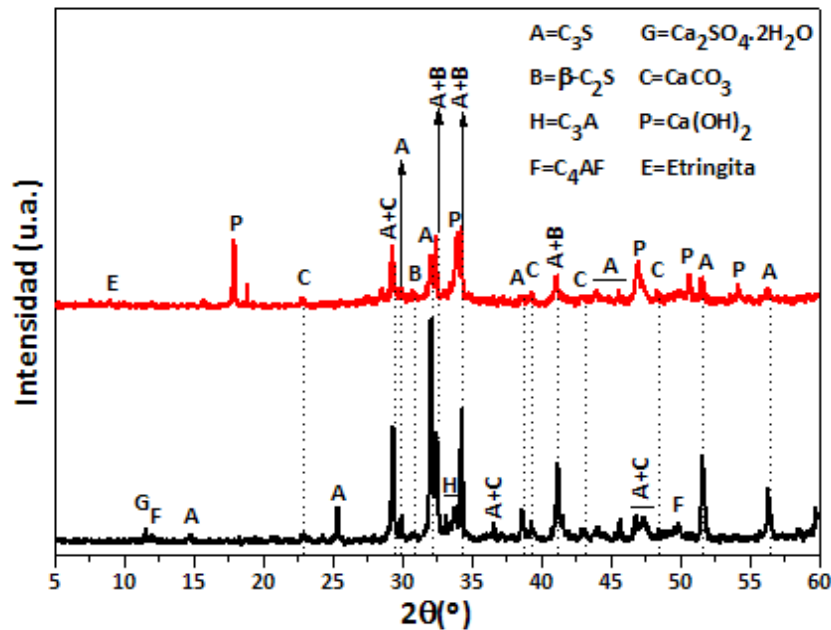


Figura 38. Difractogramas de una probeta de OPC antes (negro) y después (rojo) del proceso de hidratación.

Tras la irradiación de las probetas se distinguen tres zonas con diferente color (Figura 39) dependiendo de la temperatura alcanzada y de la disipación del calor que se haya producido en función de la dirección radial:¹⁶⁵ el área central (z_1), de aspecto vítreo; una fina línea de color marrón (z_2), que rodea al área central, y una parte exterior ancha (z_3).

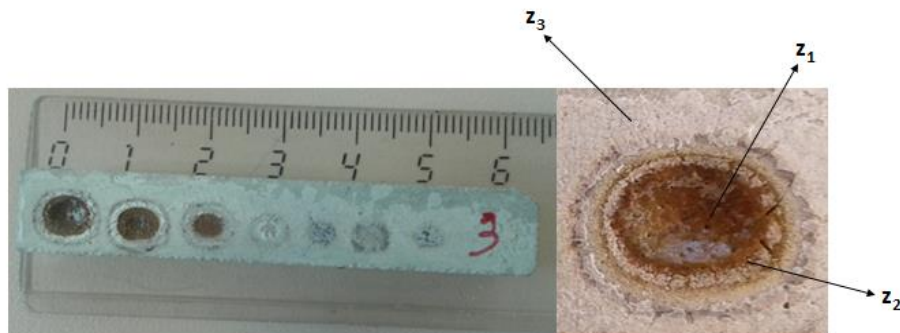


Figura 39. I. Probeta de OPC irradiada con láser CW CO_2 en diferentes condiciones y II. Detalle de las diferentes zonas en la irradiación realizada a 86 W durante 5 s.

El espectro micro-Raman (Figura 40) de la muestra OPC¹⁴⁻⁵, irradiada con las condiciones menos agresivas (14 W durante 5 s), presenta diferentes bandas dependiendo de la zona analizada. En la zona z₁, donde impacta el láser y se alcanzan las temperaturas más altas, se pueden observar bandas localizadas a 1070, 1004, 980, 618, 453 y 356 cm⁻¹. La señal que aparece a 356 cm⁻¹ se genera debido a las vibraciones de red del enlace Ca-O presente en la portlandita. El hidróxido de calcio se descompone, aproximadamente, a 400 °C, por lo que su presencia en esta zona es sorprendente ya que se han alcanzado temperaturas cercanas a los 1500-2000 °C. Sin embargo, su presencia ha sido identificada por varios autores^{138,140} en estudios donde se irradiaban morteros con un láser continuo de CO₂, incluso a vacío. Este hecho implica que el óxido de calcio originado en la deshidratación de la portlandita reacciona con el agua liberada en otras reacciones generando una portlandita muy estable, ya que no se ha carbonatado.

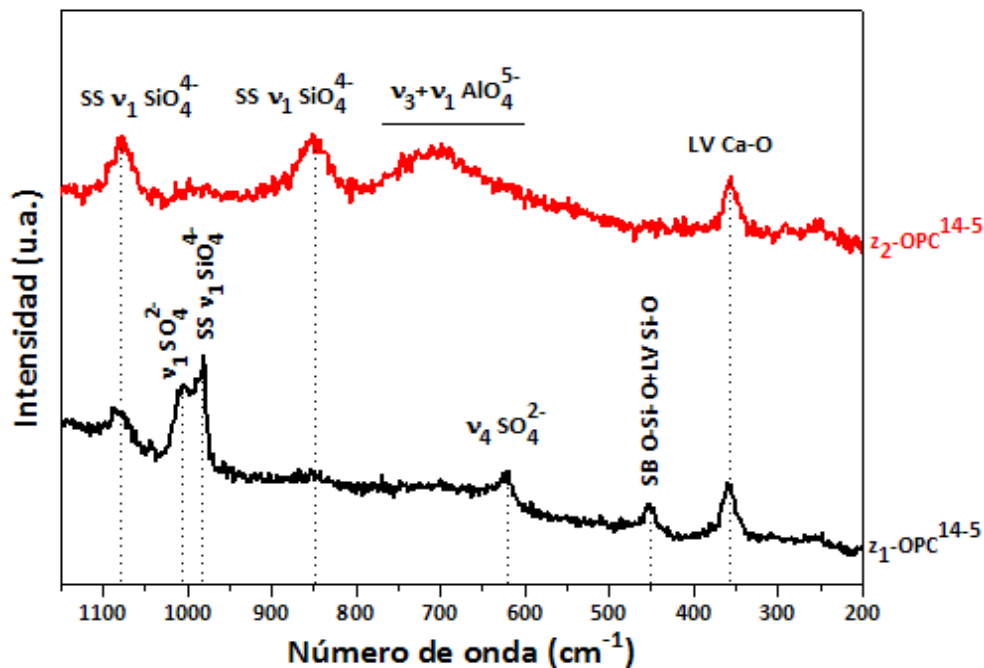


Figura 40. Espectros micro-Raman de la muestra de OPC irradiada a 14 W durante 5 s ($\lambda=785$ nm).

Las bandas que aparecen a 1004 cm⁻¹ (tensión simétrica de tipo ν_1 : SO₄²⁻) y 618 cm⁻¹ (flexión asimétrica de tipo ν_4 : SO₄²⁻) se asignan al yeso o sulfato de calcio dihidratado. De nuevo, vuelve a ser peculiar la presencia de un compuesto hidratado, el cual pierde ambas moléculas de agua a 220 °C para formar anhidrita o sulfato de calcio.^{166,167} Este

sulfato de calcio anhidro presenta tres formas polimórficas: la anhidrita III, que es la forma estable a bajas temperaturas anteriormente mencionada, la anhidrita II, que se forma, aproximadamente, a 300 °C, y la anhidrita I, la forma estable a temperaturas mayores de 1180 °C. Esta última forma es estable ya que, en la descomposición del sulfato de calcio, se crea una capa de óxido de calcio que actúa como protección.¹⁶⁸ La anhidrita II presenta la característica de poder hidratarse en presencia de vapor de agua mientras que la anhidrita I necesita cantidades de agua mucho mayores. De este modo, la presencia de yeso en la zona en la cual se ha alcanzado más temperatura implica, probablemente, la formación de anhidrita II y su posterior hidratación para volver a formar yeso.¹⁶⁸

Por otra parte, la banda que aparece en 453 cm⁻¹ se asocia una mezcla de modos vibracionales de tipo flexión simétrica y vibraciones de red de la sílice no cristalina.¹⁶⁹ Esta sílice se forma a temperaturas superiores a 540 °C y proviene de la fusión del cuarzo, añadido como árido, el cual funde a temperaturas de 1700 °C.¹⁷⁰

Finalmente, las señales que aparecen a 1070 y 980 cm⁻¹ se generan debido a la presencia de silicatos cálcicos, ya que en la zona de 850-1100 cm⁻¹ vibran las tensiones simétricas de tipo ν_1 del enlace Si-O, debidas a la presencia de las unidades silicato con diferente grado de polimerización: las unidades aisladas se presentan alrededor de 850 cm⁻¹, los dímeros a 950 cm⁻¹, las cadenas entre 1050-1100 cm⁻¹ y las láminas, aproximadamente, a 1100 cm⁻¹.^{42,43,171} Estos silicatos cálcicos pueden provenir de varias fuentes diferentes, unos se originan a partir de la alita y la belita no hidratadas, presentes en el propio cemento, mientras que otros pueden sintetizarse mediante una reacción de deshidroxilación del gel C-S-H o incluso a través de alguna reacción en estado sólido similar a la que se produce en el proceso de clinkerización.¹⁷²

En la zona z_2 de la muestra OPC¹⁴⁻⁵ se pueden observar bandas a 1070, 850, 730-690 y 356 cm⁻¹. Como se ha mencionado anteriormente la banda localizada a 1070 cm⁻¹ se genera debido a las tensiones simétricas y asimétricas de tipo ν_1 del enlace Si-O de los silicatos cálcicos anhidros.¹⁷¹ La banda ancha que se extiende entre 730-690 cm⁻¹ implica la presencia de grupos aluminato del compuesto C₄AF.^{173,174} Existen algunas discrepancias en cuanto a la posición a la que aparecen centradas estas bandas, ya que algunos autores¹⁷⁵ las establecen a 754 cm⁻¹ (vibración de tipo ν_3 : AlO₄⁵⁻) y 506 cm⁻¹ (vibración de tipo ν_1 : AlO₄⁵⁻), mientras que otros,¹⁷⁶ a través de experimentos de marcaje isotópico de ¹⁸O y espectroscopía Raman, las sitúan a 772 y 521 cm⁻¹.

La señal que se encuentra a 850 cm⁻¹ se atribuye a las tensiones simétricas de tipo ν_1 del α -C₂S.¹⁵⁴ El cemento contiene inicialmente, como se ha observado a través de difracción de rayos X, C₃S y β -C₂S. No obstante, como la hidratación de la alita es bastante más rápida que la de la belita,¹⁰⁴ las probetas contienen, principalmente, este último compuesto (Figura 38). Una vez que dichas probetas son irradiadas, se estabilizará la fase de alta temperatura (α -C₂S), de acuerdo a su diagrama de transformación de fase (Figura 41),¹⁷⁷ lo cual indica que en esta zona se han alcanzado temperaturas de 1452 °C.

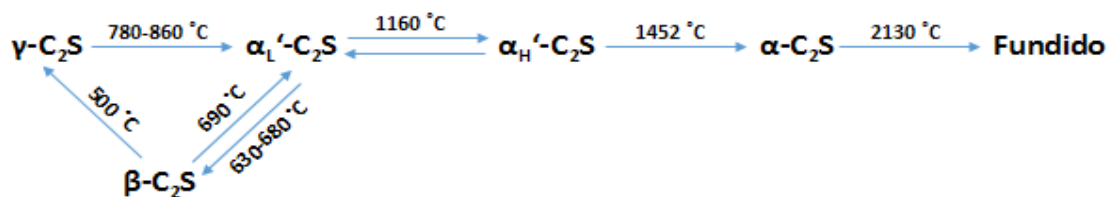


Figura 41. Diagrama de transformación de fase del C₂S.

Por último, la banda que aparece a 356 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de red del enlace Ca-O de la portlandita, la cual, como se mencionó anteriormente, se forma mediante la reacción de hidratación del óxido de calcio con vapor de agua producido en la irradiación.^{138,140}

De este modo, se observa claramente la formación de diferentes compuestos en las dos zonas de la muestra OPC¹⁴⁻⁵, lo cual indica que se han alcanzado distintas temperaturas, más altas en la zona z₁ (1700 °C) y más bajas en la zona z₂ (1400 °C).

En el espectro micro-Raman (Figura 42) de la zona z₁ de la muestra OPC⁷⁰⁻⁵, irradiada con unas condiciones un poco más agresivas (70 W durante 5 s), se observa la banda más intensa centrada en 834 cm⁻¹, la cual se genera por las tensiones simétricas de tipo ν_1 del C₃S. Sin embargo, en la zona z₂ aparecen dos señales a 857 y 845 cm⁻¹ que, si bien es cierto que se asignan al mismo tipo de vibraciones que en el caso anterior, éstas se atribuyen a la presencia de β -C₂S, al igual que la banda localizada a 535 cm⁻¹ (deformación interna de tipo ν_4 : β -C₂S).¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ La presencia de este polimorfo indica que se ha producido un enfriamiento lo suficientemente rápido para evitar la formación de γ -C₂S. Adicionalmente, en ambas zonas se puede observar una banda ancha entre 730-690

cm^{-1} y otra más centrada en 258 cm^{-1} que implican la presencia de grupos aluminato del compuesto C_4AF , el cual se forma a temperaturas que varían entre $1200\text{-}1300 \text{ }^\circ\text{C}$.^{173,174} No obstante, solamente en la zona z_1 aparece la señal localizada a 356 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de red del enlace Ca-O de la portlandita.^{138,140}

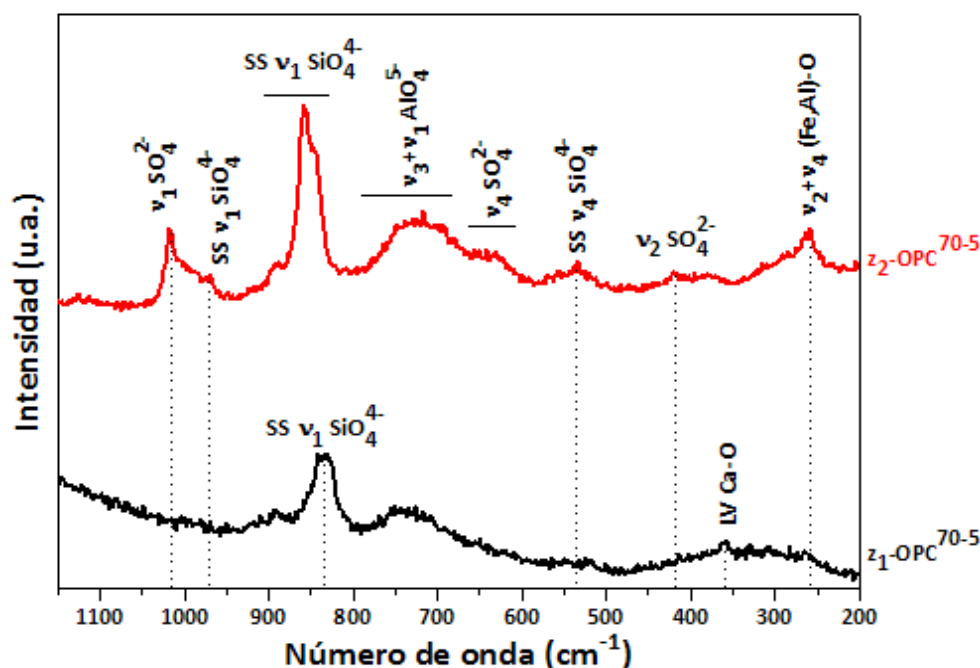


Figura 42. Espectros micro-Raman de la muestra de OPC irradiada a 70 W durante 5 s ($\lambda=785 \text{ nm}$).

En la zona z_2 se observan tres bandas, localizadas a 1016 cm^{-1} (tensión simétrica de tipo v_1 : SO_4^{2-}), 635 cm^{-1} (flexión asimétrica de tipo v_4 : SO_4^{2-}) y 417 cm^{-1} (flexión simétrica v_3 : SO_4^{2-}), que se generan debido al sulfato de calcio anhidro, hecho que indica la formación de anhidrita I, la forma polimórfica estable de alta temperatura.^{166,167}

Por último, se observa una banda a 960 cm^{-1} que puede indicar la formación de otro silicato cálcico anhidro. Algunos autores¹⁶⁰ indican que cuando el cemento se ve expuesto a temperaturas que superan los $800 \text{ }^\circ\text{C}$, el silicato cálcico hidratado se descompone en belita y wollastonita, por lo que si se asume este proceso, y puesto que se ha identificado belita, esta señal se puede asignar a la presencia de wollastonita.^{62,160}

La zona z_1 de la muestra OPC⁸⁶⁻⁵, irradiada con las condiciones más agresivas (86 W durante 5 s) presenta un espectro micro-Raman (Figura 43) similar al de la muestra anterior. Así, se observa una señal ancha cuyo máximo aparece a 834 cm^{-1} , generada por las tensiones simétricas de tipo ν_1 del C_3S . Al igual que en la muestra OPC⁷⁰⁻⁵, en la zona z_2 aparecen tres señales a 857 , 845 y 535 cm^{-1} atribuidas a la presencia de $\beta\text{-C}_2\text{S}$.¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ Asimismo, en ambas zonas se puede observar una señal ancha entre $730\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ y otra más, centrada en 258 cm^{-1} , que implican la presencia de grupos aluminato del compuesto C_4AF .^{173,174} En la zona z_2 de esta muestra se observan tres bandas, localizadas a 1016 cm^{-1} (tensión simétrica de tipo ν_1 : SO_4^{2-}), 635 cm^{-1} (flexión asimétrica de tipo ν_4 : SO_4^{2-}) y 417 cm^{-1} (flexión simétrica ν_3 : SO_4^{2-}), que se generan debido al sulfato de calcio en la forma polimórfica de anhidrita, que igual que en el caso anterior, se debe a la presencia de anhidrita I, la fase estable de mayor temperatura.^{166,167} Por último, se observa una banda a 960 cm^{-1} que puede indicar la formación de wollastonita, procedente, como se ha mencionado anteriormente, de la descomposición del silicato cálcico hidratado.^{62,160}

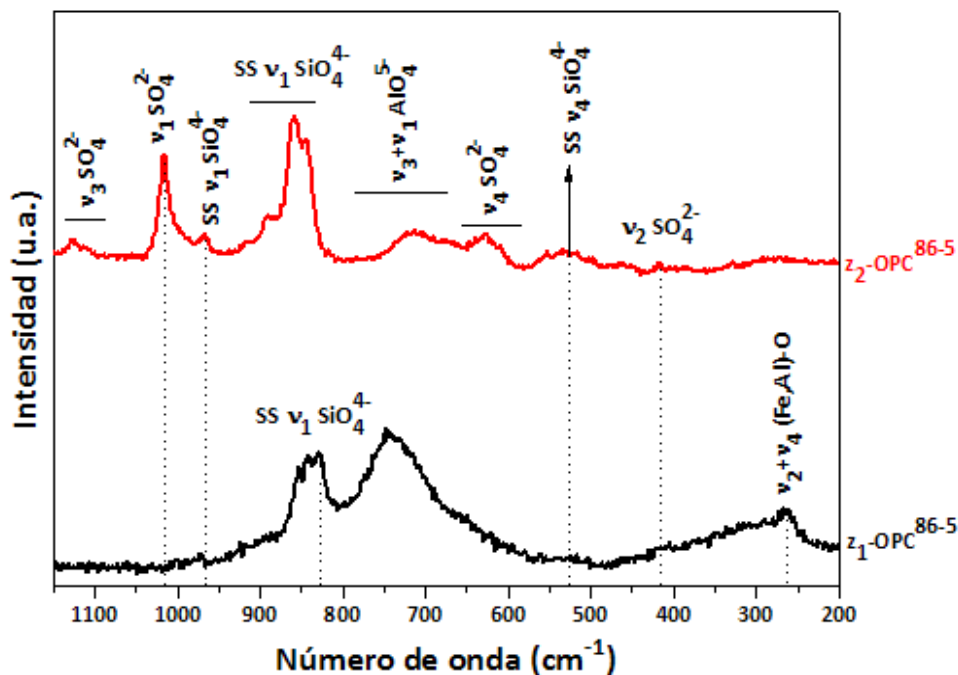


Figura 43. Espectros micro-Raman de la muestra de OPC irradiada a 86 W durante 5 s ($\lambda=785\text{ nm}$).

Si comparamos las diferentes fases identificadas (Tabla 8) en las zonas z_1 a diferentes potencias de irradiación, podemos observar que al aumentar la potencia, se forma un silicato cálcico de altas temperaturas (C_3S). Por otra parte, en las zonas z_2 , en las cuales el láser no impacta directamente y disipan el calor, se forma β - C_2S , la fase de menor temperatura de formación, junto con un silicato cálcico, ambas fases procedentes, probablemente, de la deshidratación del gel C-S-H. En la zona z_2 se ha formado adicionalmente anhidrita I, una fase muy estable.

Tabla 8. Fases identificadas por espectroscopía micro-Raman en cada una de las zonas de las muestras de OPC irradiadas con láser CW CO_2 en diferentes condiciones.

Muestra	Fases identificadas					
	z_1			z_2		
OPC ¹⁴⁻⁵	$Ca_2SO_4 \cdot 2H_2O$	SiO_2 (amorfo)	$Ca(OH)_2$	α - C_2S	C_4AF	$Ca(OH)_2$
OPC ⁷⁰⁻⁵	C_3S	C_4AF	$Ca(OH)_2$	β - C_2S	C_4AF	Ca_2SO_4
OPC ⁸⁶⁻⁵	C_3S	C_4AF		β - C_2S	C_4AF	Ca_2SO_4

Finalmente, cabe destacar la presencia de dos fases hidratadas como son el yeso y la portlandita, procedentes de la reacción del sulfato de calcio anhidro y el óxido de calcio respectivamente, con el vapor de agua procedente de la deshidratación de las fases hidratadas presentes en el cemento.

4.6.- BIBLIOGRAFÍA

1. Grangeon, S., Claret, F., Lerouge, C., Warmont, F., Sato, T., Anraku, S., Numako, C., Linard, Y. y Lanson, B. (2013). On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cem. Concr. Res.*, 52, 31-37.
2. Harris, A., Manning, M., Tearle, W. y Tweed, C. (2002). Testing of models of the dissolution of cements-leaching of synthetic CSH gels. *Cem. Concr. Res.*, 32, 731-746.
3. Huang, X., Jiang, D. y Tan, S. (2003). Novel hydrothermal synthesis of tobermorite fibers using Ca(II)-EDTA complex precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 123-126.
4. Chen, J., Thomas, J., Taylor, H. y Jennings, H. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1499-1519.
5. Sun, G., Young, J. y Kirkpatrick, R. (2006). The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cem. Concr. Res.*, 36, 18-29.
6. García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz, J. y Palomo, A. (2012) C-S-H gels: Interpretation of ²⁹Si MAS-NMR spectra. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 1440-1446.
7. Kim, J., Foley, E. y Taha, M. (2013). Nano-mechanical characterization of synthetic calcium-silicate-hydrate (C-S-H) with varying CaO/SiO₂ mixture ratios, *Cem. Concr. Compos.*, 36, 65-70.
8. Tränkle, S., Jahn, D., Neumann, T., Nicoleau, L., Hüsing, N. y Volkmer, D. (2013). Conventional and microwave assisted hydrothermal synthesis of 11 Å tobermorite. *J. Mater. Chem. A*, 1, 10318-10326.
9. Trapote-Barreira, A., Cama, J. y Soler, J. (2014). Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow-through experiments. *Phys. Chem. Earth*, 70-71, 17-31.
10. L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Kulik, D. y Scrivener, K. (2016). Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.*, 85, 111-121.
11. Saito, F., Mi, G. y Hanada, M. (1997) Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. *Solid State Ion.*, 101-103, 37-43.
12. Alizadeh, R., Beaudoin, J. y Raki, L. (2011). Mechanical properties of calcium silicate hydrates. *Mater. Struct.*, 44, 13-28.
13. Thompson, S., Day, S., Parker, J., Evans, A. y Tang, C. (2012). Fine-grained amorphous calcium silicate CaSiO₃ from vacuum dried sol-gel-Production, characterization and thermal behaviour. *J. Non-Cryst. Solids*. 358, 885-892.

14. Soyer-Uzun, S., Chae, S., Benmore, C., Wenk, H y Monteiro, P. (2012). Compositional evolution of calcium silicate hydrate (C-S-H) structures by total X-ray scattering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 793-798.
15. Baston, G., Clacher, A., Heath, T., Hunter, F., Smith, V. y Swanton, S. (2012). Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel dissolution and pH buffering in a cementitious near field, *Mineral. Mag.*, 76, 3045-3053.
16. Cappelletto, E., Borsacchi, S., Geppi, M., Ridi, F., Fratini, E. y Baglioni, P. (2013). Comb-shaped polymers as nanostructure modifiers of calcium silicate hydrate: A ^{29}Si solid-state NMR investigation. *J. Phys. Chem. C.*, 117, 22947-22953.
17. Kunther, W., Ferreiro, S. y Skibsted, J. (2017). Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium-silicate-hydrate binders. *J. Mater. Chem. A*, 5, 17401-17412.
18. Higl, J., Köhler, M., y Lindén, M. (2016). Confocal Raman microscopy as a non-destructive tool to study microstructure of hydrating cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 88, 136-143.
19. Li, H., Du, T., Xiao, H. y Zhang, Q. (2017). Crystallization of calcium silicate hydrates on the surface of nanomaterials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 100, 3227-3238.
20. Haas, J. y Nonat, A. (2015). From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. *Cem. Concr. Res.*, 68, 124-138.
21. García-Lodeiro, I., Macphee, E., Palomo, A. y Fernández-Jiménez, A. (2009). Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis. *Cem. Concr. Res.*, 39, 147-153.
22. Okada, Y, Ishida, H. y Mitsuda, T. (1994). ^{29}Si NMR spectroscopy of silicate anions in hydrothermally formed C-S-H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 765-768.
23. Houston, J., Maxwell, R. y Carroll, S. (2009). Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochem. Trans.*, 10, 1-14.
24. Sasaki, K., Masuda, T., Ishida, H. y Mitsuda, T. (1996). Synthesis of calcium silicate hydrate with Ca/Si 2 by mechanochemical treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 472-476.
25. Garbev, K., Stemmermann, P., Black, L., Breen, C., Yarwood, J. y Gasharova, B. (2007). Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part I: Fresh phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 900-907.
26. Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Frizon, F y Cau-dit-Coumes, C. (2009). Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part I: Long range order investigated by Rietveld analyses. *J. Solid State Chem.*, 182, 3312-3319.

27. Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Cau-dit-Coumes, C. y Frizon, F. (2009). Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *J. Solid State Chem.*, 182, 3320-3329.
28. Marty, N., Grangeon, S., Warmont, F. y Lerouge, C. (2015). Alteration of nanocrystalline calcium silicate hydrate (C-S-H) at pH 9.2 and room temperature: a combined mineralogical and chemical study. *Mineral. Mag.*, 97, 437-458.
29. Rodríguez, E., Richardson, I., Black, L., Boehm-Courjault, E., Nonat, A. y Skibsted, J. (2015). Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C₃S). *Adv. Appl. Ceram.*, 114, 362-371.
30. Schönlein, M. y Plank, J. (2018). A TEM study on the very early crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C-S-H globules to nanofolds. *Cem. Concr. Res.*, 106, 33-39.
31. Richardson, I. y Groves, G. (1992). Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cem. Concr. Res.*, 22, 1001-1010.
32. Richardson, I. y Groves, G. (1993). Groves, The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, 23, 131-138.
33. Grangeon, S., Claret, F., Linard, Y. y Chiabergea, C. (2013). X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Cryst. B*, 69, 465-473.
34. Grangeon, S., Claret, F., Roos, C., Sato, T., Gaboreau, S. y Linard, Y. (2016). Structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates: insights from X-ray diffraction, synchrotron X-ray absorption and nuclear magnetic resonance. *J. Appl. Cryst.*, 49, 771-783.
35. Grangeon, S., Fernández-Martínez, A., Baronet, A., Marty, N., Poulain, A., Elkaïm, E., Roos, C., Gaboreau, S., Henocq, P. y Claret, F. (2017). Quantitative X-ray pair distribution function analysis of nanocrystalline calcium silicate hydrates: a contribution to the understanding of cement chemistry. *J. Appl. Cryst.*, 50, 14-21.
36. Mysen, B., Finger, L., Virgo, D. y Seifert, F. (1982). Curve fitting of Raman spectra of silicate glasses. *Am. Mineral.*, 67, 686-695.
37. Lazarev, A. (1972). Vibrational spectra and structure of silicates. Nueva York, Estados Unidos: Consultants Bureau.
38. McMillan, P. y Piriou, B. (1983). Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure: A review. *Bull. Mineral.*, 106, 57-75.

39. Nakamoto, K. (1970). Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: Theory and applications in Inorganic Chemistry. Nueva York, Estados Unidos: Wiley & Sons.
40. Ortaboy, S., Li, J., Geng, G., Myers, R., Monteiro, P., Maboudian, R. y Carraro, C. (2017). Effects of CO₂ and temperature on the structure and chemistry of C-(A-)S-H investigated by Raman spectroscopy. *RSC Adv.*, 7, 48925-48933.
41. Masmoudi, R., Kupwade-Patil, K., Bumajdad, A. y Büyüköztürk, O. (2017). In situ Raman studies on cement paste prepared with natural pozzolanic volcanic ash and Ordinary Portland Cement. *Constr. Build. Mater.*, 148, 444-454.
42. Kamitsos, E., Kapoutsis, J., Jain, H. y Hsieh, C. (1994). Vibrational study of the role of trivalent ions in sodium trisilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 171, 31-45.
43. Kirkpatrick, R., Yarger, J., McMillan, P., Yu, P. y Cong, X. (1997). Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. *Adv. Cem. Based Mater.*, 5, 93-99.
44. Mysen, B. y Frantz, J. (1992). Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂ and Li₂O-SiO₂ binary compositions in the temperature range 25-1475°C. *Chem. Geol.*, 96, 321-332.
45. Wu, Y., Jiang, G., Hou, J., You, J., Hou, H., Chen, H. y Xu, K. (2004). Theoretical study of the local structure and Raman spectra of CaO-SiO₂ binary melts. *J. Chem. Phys.*, 121, 7883-7895.
46. McMillan, P. (1984). A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂. *Am. Mineral.*, 69, 645-659.
47. Brawer, S. y White, W. (1975). Raman spectroscopic investigation of silicate Glasses. I. The binary alkali silicates. *J. Chem. Phys.*, 63, 2421-2432.
48. Gottardi, V., Guglielmi, M., Bertoluzza, A., Fagnano, C. y Morelli, M. (1984). Further investigations on Raman spectra of silica gel evolving toward glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 71-80.
49. Björnström, J., Martinelli, A., Johnson, J., Matic, A. y Panas, I. (2003). Signatures of a drying SiO₂·(H₂O)_x gel from Raman spectroscopy and Quantum Chemistry. *Chem. Phys. Lett.*, 380, 165-172.
50. McMillan, P. (1984). Structural studies of silicate glasses and melts-Applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* 69, 622-644.
51. Rice, S. y Sceats, M. (1981). A random network model for water. *J. Phys. Chem.*, 85, 1108-1119.
52. Green, J., Lacey, A. y Sceats, M. (1986). Spectroscopic evidence for spatial correlations of hydrogen bonds in liquid water. *J. Phys. Chem.*, 90, 3958-3964.

53. Mesbah, A., Cau-dit-Coumes, C., Frizon, F., Leroux, F., Ravaux, J. y Renaudin, G. (2011). A new investigation of the Cl⁻-CO₃²⁻ substitution in AFm phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 1901-1910.
54. Sun, G., Young, J. y Kirkpatrick, R. (2006). The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cem. Concr. Res.*, 36, 18-29.
55. L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D. y Scrivener, K. (2015). Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cem. Concr. Res.*, 75, 91-103.
56. Martínez-Ramírez, S., Sánchez-Cortés, S., García-Ramos, J., Domingo, C., Fortes, C. y Blanco-Varela, M. (2003). Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar. *Cem. Concr. Res.*, 33, 2063-2068.
57. Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Garbev, K., Stemmermann, P. y Gasharova, B. (2007). Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part II: Carbonated phases, *J. Am Ceram. Soc.* 90, 908-917.
58. Wehrmeister, U., Jacob, D., Soldati, A., Loges, N., Häger, T. y Hofmeister, W. (2011). Amorphous, nanocrystalline and crystalline calcium carbonates in biological materials. *J. Raman Spectrosc.* 42, 926-935.
59. Yu, P., Kirkpatrick, R., Poe, B., McMillan, P. y Cong, X. (1999). Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 742-748.
60. Vidmer, A., Sclauzero, G. y Pasquerello, A. (2014). Infrared spectra of jennite and tobermorite from first-principles. *Cem. Concr. Res.*, 60, 11-23.
61. García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Blanco-Varela, M. y Palomo, A. (2008). FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H gel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 45, 63-72.
62. Handke, M. (1986). Vibrational spectra, force constants and Si-O bond character in calcium silicate crystal structure. *Appl. Spectrosc.*, 40, 871-877.
63. Takashi, U., Tetsuo, S. y Matae, I. (1991). Interpretation of hydrated states of sodium silicate glasses by infrared and Raman analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 306-313.
64. Su, G., Borelli, N. y Miller, A. (1962). An interpretation of the infrared spectra of silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 3, 167-176.
65. McMillan, P. y Remmele Jr., R. (1986). Hydroxyl sites in SiO₂ glass: A note on infrared and Raman spectra. *Am. Mineral.*, 71, 772-778.
66. Husung, D. y Doremus, R. (1990). The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposed to water. *J. Mater. Res.*, 5, 2209-2216.

67. Sykes, D. y Kubicki, J. (1993). A model for H₂O solubility mechanisms in albite melts from infrared spectroscopy and molecular orbital calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1039-1052.
68. Mozgawa, W., Sitarz, M. y Rokita, M. (1999). Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures. *J. Mol. Struct.*, 511-512, 251-257.
69. Lee, W. y van Deventer, J. (2003). Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir*, 19, 8726-8734.
70. Mozgawa, W., Jastrzębski, W. y Hadnke, M. (2005). Vibrational spectra of D4R and D6R structural units. *J. Mol. Struct.*, 744-747, 663-670.
71. García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. y Macphee, D. (2011). Compatibility Studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. *Cem. Concr. Res.*, 41, 923-931.
72. Andersen, F. y Brečević, L. (1991). Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. *Acta Chem. Scand.*, 45, 1018-1024.
73. Rodríguez-Blanco, J., Shaw, S. y Benning, L. (2011). The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale*, 3, 265-271.
74. Zhang, Z., Xie, Y., Xu, X., Pan, H. y Tang, R. (2012) Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite. *J. Cryst. Growth*, 343, 62-67.
75. Kapeluszna, E., Kotwica, Ł., Różycka, A. y Gołek, Ł. (2017). Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Constr. Build. Mater.*, 155, 643-653.
76. Bhat P. y Debnath, N. (2011). Theoretical and experimental study of structures and properties of cement paste: the nanostructural aspects of C-S-H. *J. Phys. Chem. Solids*, 72, 920-933.
77. Silvestrelli, P. y Parrinello, M. (1999). Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles. *J. Chem. Phys.* 111, 3572-3580.
78. Pasquarello, A., Sarnthein, J. y Car, R. (1998). Dynamic structure factor of vitreous silica from first principles: comparison to neutron-inelastic-scattering experiments. *Phys. Rev. B*, 57, 14133-14140.
79. Sáez del Bosque, I., Martínez-Ramírez, S. y Blanco-Varela, M. (2014). FT-IR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Constr. Build. Mat.* 52, 314-323.

80. Groves, G., Brough, A., Richardson, I. y Dobson C. (1991). Progressive changes in the structure of hardened C₃S cement pastes due to carbonation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2891-2896.
81. Stepkowska, E., Pérez-Rodríguez, J., Sayagués, M. and Martínez-Blanes, J. (2003). Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 73, 247-269.
82. Hyvert, N., Sellier, A., Duprat, F., Rougeau, P. y Francisco, P. (2010). Dependency of C-S-H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. *Cem. Concr. Res.*, 40, 1582-1589.
83. Morandea, A., Thiéry, M. y Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cem. Concr. Res.*, 56, 153-170.
84. Morandea, A. y White, C. (2015). In situ X-ray pair distribution function analysis of accelerated carbonation of a synthetic calcium-silicate-hydrate gel. *J. Mater. Chem. A*, 3, 8597-8605.
85. Hunnicutt, W., Struble, L. y Mondal, P. (2017). Effect on synthesis procedure on carbonation of calcium-silicate-hydrate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 100, 3736-3745.
86. Cox, J., Dabros, M., Shaffer, J. y Thalladi, V. (2007). Selective crystal growth of the anhydrous and monohydrate forms of theophylline on self-assembled monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1988-1991.
87. Sear, R. (2012). The non-classical nucleation of crystals: microscopic mechanisms and applications to molecular crystals, ice and calcium carbonate. *Int. Mater. Rev.*, 57, 328-356.
88. Addadi, L., Raz, S. y Weiner, S. (2003). Taking advantage of disorder: amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization. *Adv. Mater.*, 15, 959-970.
89. Shaw, S., Henderson, C. y Komanschek, B. (2000). Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. *Chem. Geol.*, 167, 141-159.
90. Ríos, C., Williams, C. y Fullen, M. (2009). Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system: A comparative study. *Appl. Clay Sci.*, 43, 228-237.
91. Villain, G., Thiery, M. y Platret, G. (2007). Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cem. Concr. Res.*, 37, 1182-1192.
92. Zhang, Q. y Ye, G. (2012). Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110, 153-518.

93. Harvey, O., Harris, J., Herbert, B., Stiffler, E. y Haney, S. (2010). Natural organic matter and the formation of calcium-silicate-hydrates in lime-stabilized smectites: A thermal analysis study. *Thermochim. Acta*, 505, 106-113.
94. Roosz, C., Gaboreau, S., Grangeon, S., Prêt, D., Montouillout, V., Maubec, N., Ory, S., Blanc, P., Vieillard, P. y Henocq, P. (2016). Distribution of water in synthetic calcium silicate hydrates. *Langmuir*, 32, 6794-6805.
95. Maciejewski, M. y Reller, A. (1989). Formation of amorphous CaCO_3 during the reaction of CO_2 with CaO . *Thermochim. Acta*, 142, 175-188.
96. Koga, N., Nakagoe, Y. y Tanaka, H. (1998). Crystallization of amorphous calcium carbonate. *Thermochim. Acta*, 318, 239-244.
97. Dweck, J., Buchler, P., Vieira Coelho, A. y Cartledge, F. (2000). Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochim. Acta*, 346, 105-113.
98. Cizer, Ö., Rodríguez-Navarro, C., Ruíz-Agudo, E., Elsen, J., Van Gemert, D. y Van Balen, K. (2012). Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. *J. Mater. Sci.*, 47, 6151-6165.
99. Kojima, Y., Kanai, M. y Nishimiya, N. (2012). Synthesis of novel amorphous calcium carbonate by sono atomization for reactive mixing. *Ultrason. Sonochem.*, 19, 325-329.
100. Yang, X., Cui, C., Cui, X., Tang, G y Ma, H. (2014). High-temperature phase transition and the activity of tobermorite. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, 29, 298-301.
101. Rodríguez-Navarro, C., Elert, K. y Ševčík R. (2016). Amorphous and crystalline calcium carbonate phases during carbonation of nanolimes: implications in heritage conservation. *Cryst. Eng. Comm.*, 18, 6594-6607.
102. Blanco-Varela, M., Aguilera, J., Trusilewicz, L. y Martínez-Ramírez, S. (2007). Thaumasite formation in hydrated carbonated C_3S pastes. En XII International Congress of the Chemistry of Cement. Montreal, Canadá.
103. Swamy, V., Dubrovinsky, L. y Tutti, F. (1997). High-temperature Raman spectra and thermal expansion of wollastonite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2237-2247.
104. Taylor H. (1978). *La química de los cementos Vol. I*. Bilbao, España: Urmo.
105. Komarneni, S., Roy, R., Roy, D., Fife, C., Kennedy, G., Bothner, A., Dadok, J. y Chesnik, A. (1985). ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites. *J. Mat. Sci.*, 20, 4209-4214.
106. Faucon, P., Charpentier, T., Bertrandie, D., Nonat, A., Virlet, J. y Petit, J. (1998). Characterization of calcium aluminate hydrates and related hydrates of cement pastes by ^{27}Al MQ-MAS NMR. *Inorg. Chem.*, 37, 3726-3733

107. Andersen, M., Jakobsen, H. y Skibsted, J. (2003). Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR investigation, *Inorg. Chem.*, 42, 2280-2287.
108. Sáez del Bosque, I., Martín-Pastor, M., Sobrados, I., Martínez-Ramírez, S. y Blanco-Varela, M. (2016). Quantitative analysis of pure triclinic tricalcium silicate and C-S-H gels by ²⁹Si NMR longitudinal relaxation time. *Constr. Build. Mater.*, 107, 52-57.
109. Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhardt, G. y Grimmer, A. (1980). Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ²⁹Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4489-4893.
110. Cong, X. y Kirkpatrick, R. (1996) ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Adv. Cem. Based Mater.*, 3, 144-156.
111. Beaudoin, J., Raki, L. y Alizadeh, R. (2009). A ²⁹Si NMR study of modified C-S-H nanostructures. *Cem. Concr. Compos.*, 31, 585-590.
112. Monasterio, M., Gaitero, J., Erkizia, E., Guerrero-Bustos A., Miccio, A., Dolado, S. y Cerveny, S. (2015). Effect of addition of silica- and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. *J. Colloid Interface Sci.*, 450, 109-118.
113. Richardson, I., Brough, A., Brydson, R., Groves, G. y Dobson, C. (1993). Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2285-2288.
114. Sevelsted, T. y Skibsted, J. (2015). Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cem. Concr. Res.*, 71, 56-65.
115. Dai, Z., Tran, T. y Skibsted, J. (2014). Aluminum incorporation in the C-S-H phase of white Portland cement-metakaolin blends studied by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 2662-2671.
116. Richardson, I. (1999). The nature of C-S-H in hardened cements. *Cem. Concr. Res.*, 29, 1131-1147.
117. Skibsted, J. y Jakobsen, H. (1998). Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials. Berlín, Alemania: Springer-Verlag.
118. Rodríguez, E., Richardson, I., Black, L., Boehm-Courjault, E., Nonat, A. y Skibsted, J. (2015). Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C₃S). *Adv. Appl. Ceram.*, 114, 362-371.
119. Kontoleon, F., Tsakiridis, P., Marinos, A., Koloidas, V. y Katsioti, M. (2012). Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization. *Constr. Build. Mater.*, 35, 347-360.

120. Singh, L., Bhattacharyya, S., Shah, S., Mishra, G., Ahalawat, S. y Sharma, U. (2015). Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I. *Constr. Build. Mater.*, 74, 278-286.
121. Singh, L., Bhattacharyya, S., Shah, S., Mishra, G. y Sharma, U. (2016). Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II. *Constr. Build. Mater.*, 102, 943-949.
122. Li, H., Xiao, H., Yuan, J. y Ou, J. (2004). Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites Part B*, 35, 185-189.
123. Jo, B., Kim, C., Tae, G. y Park, J. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Constr. Build. Mater.*, 21, 1351-1357.
124. Rodríguez-Navarro, C., Elert, K. y Ševčík, R. (2016). Amorphous and crystalline calcium carbonate phases during carbonation of nanolimes: implications in heritage conservation. *Cryst. Eng. Comm.*, 18, 6594-6607.
125. Calabria-Holley, J., Paine, K. y Papatzani, S. (2015). Effects of nanosilica on the calcium silicates hydrates in Portland cement-fly ash systems. *Adv. Cem. Res.*, 24, 187-200.
126. Björnström, J., Martinelli, A., Matic, A., Börjesson, L. y Panas, I. (2004). Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chem. Phys. Lett.*, 392, 242-248.
127. Hajimohammadi, A., Provis, J. y Deventer, J. (2010). Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation. *Chem. Mater.*, 22, 5199-5208.
128. Pérez, G., Guerrero, A., Gaitero, J. y Goñi, S. (2014). Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra. *J. Mater. Sci.*, 49, 142-152.
129. Pustovgar, E., Sangodkar, R., Andreev, A., Palacios, M., Chmelka, B., Flatt, R. y d'Espinose de Lacaillerie, J. (2016). Understanding silicate hydration from quantitative analyses of hydrating tricalcium silicates. *Nat. Commun.*, 7, 10952-10960.
130. Moropoulou, A., Cakmak, A., Labropoulos, K., Van Grieken, R. y Torfs, K. (2004). Accelerated microstructural evolution of a calcium-silicate-hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes using fine siliceous sources: Comparison with historic pozzolanic mortars. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1-6.
131. Richardson, I., Brough, A., Groves, G. y Dobson, C. (1994). The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cem. Concr. Res.*, 24, 813-829.
132. Richardson, I. (2004). Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cem. Concr. Res.*, 34, 1733-1777.

133. Richardson, I. y Groves, G. (1993). Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes. *J. Mater. Sci.*, 28, 265-277.
134. Richardson, I. (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cem. Concr. Compos.*, 22, 97-113.
135. Lawrence, J. y Li, L. (2000). A comparative study of the surface glaze characteristics of concrete treated with CO₂ and high power diode lasers Part I: Glaze characteristics. *Mater. Sci. Eng. A*, 284, 93-102.
136. Lawrence, J. (2004). A comparative analysis of the wear characteristics of glazes generated on the ordinary Portland cement surface of concrete by means of CO₂ and high power diode laser radiation. *Wear*, 257, 590-598.
137. Kawaka, K., Idris, N., Wada, M., Kurniawan, H., Tsuyuki, K. y Miura, S. (2004). Carbon analysis for inspecting carbonation of concrete using a TEA CO₂ laser-induced plasma. *Appl. Spectrosc.*, 58, 887-896.
138. Gómez-Heras, M., Fort, R., Morcillo, M., Molpeceres, C. y Ocaña, J. (2008). Laser heating: A minimally invasive technique for studying fire-generated heating in building stone. *Mater. Construcc.*, 58, 203-217.
139. Moreno-Virgen, R., Soto-Bernal, J., Ortiz-Lozano, J., Bonilla-Petriciolet, J., Vega-Durán, J., González-Mota, R. y Pineda-Piñón, J. (2011). Influence of CO₂ laser radiation on the mechanical properties of Portland cement pastes. *Mater. Construcc.*, 61, 77-91.
140. Martínez-Ramírez, S., Díaz, L. y Camacho, J. (2013). CW CO₂-laser-induced formation of fulgurite on lime-pozzolan mortar. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(9), 2824-2830.
141. Garbev, K., Beuchle, G., Bornefeld, M., Black, L. y Stemmermann, P. (2008). Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 1: synchrotron-based X-ray diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 3005-3014.
142. Garbev, K., Bornefeld, M., Beuchle, G. y Stemmermann, P. (2008). Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetric study. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 3015-3023.
143. Walker, C., Savage, D., Tyrer, M. y Ragnarsdottir, K. (2007). Non-ideal solid solution aqueous solution modelling of synthetic calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.*, 37, 502-511.
144. Myers, R., Bernal, S., San Nicolas, R. y Provis, J. (2013). Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: The cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir*, 29, 5294-5306.
145. Richardson, I. (2014). Model structures for C-(A)-S-H (I). *Acta Cryst. B*, 70, 903-923.

146. Garbev, K., Gasharova, B., Beuchle, G., Kreisz, S. y Stemmermann, P. (2008). First observation of α - $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$ - $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ phase transformation upon thermal treatment in air. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 263-273.
147. Gendvilas, R., Siauciunas, R. y Baltakys, K. (2015). Quantitative thermal analysis of α - C_2SH as a precursor for low-energy cements. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 121, 155-162.
148. Siauciunas, R., Stankeviciute, M., Gendvilas, R. y Baltakys, K. (2017). Heat release during the hydration of calcinated α - C_2SH and its mixture with killalaite. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 127, 163-171.
149. Armbruster, T., Lazic, B., Galuskina, I., Galuskin, E., Gnos, E., Marzec, K. y Gazeev, V. (2012). Trabzonite, $\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})]\text{OH}$: crystal structure, revised formula, new occurrence and relation to killalaite. *Mineral. Mag.*, 76, 455-472.
150. Zadov, A., Pekov, I., Zubkova, N., Gazeev, V., Chukanov, N., Yapaskurt, V., Kartashev, P., Galuskin, E., Galuskina, I., Pertsev, N., Gurbanov, A. y Pushcharovsky, D. (2013). Aklimaite, $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2](\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, A new natural hydrosilicate from Mount Lakargi, the Northern Caucasus, Russia. *Geol. Ore Dep.*, 55, 541-548.
151. Lin, C. y Shen, P. (2016). Pressure-induced metastable phase transformations of calcium metasilicate (CaSiO_3): A Raman spectroscopic study. *Mater. Chem. Phys.*, 182, 508-519.
152. Swamy, V., Dubrovinsky, L. y Tutti, F. (1997). High-temperature Raman spectra and thermal expansion of wollastonite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2237-2247.
153. Simsek, G., Colomban, P. y Milande, V. (2010). Tentative differentiation between Iznik tiles and copies with Raman spectroscopy using both laboratory and portable instruments. *J. Raman Spectrosc.*, 41, 529-536.
154. Remy, C., Reynard, B. y Madon, M. (1997). Raman spectroscopic investigations of dicalcium silicate: Polymorphs and high-temperature phase transformations. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 413-423.
155. Reynard, B., Remy, C. y Takir, F. (1997). High-pressure Raman spectroscopic study of Mn_2GeO_4 , Ca_2GeO_4 , Ca_2SiO_4 , and CaMgGeO_4 olivines. *Phys. Chem. Minerals*, 24, 77-84.
156. Frías, M. y Martínez-Ramírez, S. (2009). Use of micro-Raman spectroscopy to study reaction kinetics in blended white cement pastes containing metakaolin. *J. Raman Spectrosc.*, 40, 2063-2068.
157. Carréa, H., Hagerb, I. y Perlot, C. (2014). Contribution to the development of colorimetry as a method for the assessment of fire-damaged concrete. *Eur. J. Environ. Civil Eng.*, 18, 1130-1144.
158. Bashandy, A. (2015). Performance of self-curing concrete at elevated temperatures. *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 22, 93-104.

159. Hachemi, S. y Ounis, A. (2015). Performance of concrete containing crushed brick aggregate exposed to different fire temperatures. *Eur. J. Environ. Civil Eng.*, 19, 805-824.
160. Nijland, T. y Larbi, J. (2001). Unraveling the temperature distribution in fire-damaged concrete by means of PFM microscopy: outline of the approach and review of potentially useful reactions. *Heron*, 46, 253-264.
161. Kodur, V. (2014). Properties of concrete at elevated temperatures. *ISRN Civ. Eng.* 14, 1-15.
162. Shaw, S. Henderson, C. y Komanschek, B. (2000). Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. *Chem. Geol.*, 167, 141-159.
163. Tajuelo Rodríguez, E., Garbev, K., Merz, D., Black, L. y Richardson, I. (2017). Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H (I) models to synthetic C-S-H. *Cem. Concr. Res.*, 93, 45-56.
164. Roncero, J., Valls, S. y Gettu, R. (2002). Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques. *Cem. Concr. Res.*, 32, 103-108.
165. Carter, E., Pasek, M., Smith, T., Kee, T., Pines, P. y Edwards, H. (2010). Rapid Raman mapping of a fulgurite. *Anal. Bioanal. Chem.*, 397, 2647-2658.
166. Sarma, L., Prasad, P. y Ravikumar, N. (1998). Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum. *J. Raman Spectrosc.*, 29, 851-856.
167. Knittle, E., Phillips, W. y Williams, Q. (2001). An infrared and Raman spectroscopic study of gypsum at high pressures. *Phys. Chem. Minerals*, 28, 630-640.
168. Prieto-Taboada, N., Gómez-Laserna, O., Martínez-Arkarazo, I., Olazabal, M., y Madariaga, J. (2014). Raman spectra of the different phases in the CaSO₄-H₂O system. *Anal. Chem.*, 86, 10131-10137.
169. Richet, P. y Mysen, B. (1999). High-temperature dynamics in cristobalite (SiO₂) and carnegieite (NaAlSiO₄): a Raman spectroscopy study. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2283-2286.
170. Bates, J. (1972). Raman spectra of α and β -cristobalite. *J. Chem. Phys.*, 57, 4040-4047.
171. Colomban, P. y Paulsen, O. (2005). Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 390-395.
172. Kwon, S.-G., Hong, S.-H., Hwang N.-M. y Kim, D.-Y. (2000). Coarsening behavior of growth of C₃S and C₂S grains dispersed in a clinker melt. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1247-1252.

173. Torrén-Martín, D., Fernández-Carrasco, L. y Martínez-Ramírez, S. (2013). Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy. *Cem. Concr. Res.*, 47, 43-50.
174. Torrén-Martín, D., Fernández-Carrasco, L., Martínez-Ramírez, S., Ibáñez, J., Artús, L. y Matschei, T. (2013). Raman spectroscopy of anhydrous and hydrated calcium aluminates and sulfoaluminates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96, 3589-3595.
175. Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Deng, C., Phipps, J. y Maitland, G. (2006). Hydration of tricalcium aluminate (C_3A) in the presence and absence of gypsum-studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *J. Mater. Chem.*, 16, 1263-1272.
176. Kajihara, K., Matsuishi, S., Hayashi, K., Hirano, M. y Hosono, H. (2007). Vibrational dynamics and oxygen diffusion in a nanoporous oxide ion conductor $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ studied by ^{18}O labeling and micro-Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 111, 14855-14861.
177. Hewlett, P. (1988). *Lea's chemistry of cement and concrete*. Oxford, Reino Unido: Butterworth-Heinemann.
178. Conjeaud, M. y Boyer, H. Some possibilities of Raman microprobe in cement chemistry. *Cem. Concr. Res.*, 10, 61-70
179. Martínez-Ramírez, S., Frías, M. y Domingo, C. (2006). Micro-Raman spectroscopy in white portland cement hydration: long-term study at room temperature. *J. Raman Spectrosc.*, 37, 555-561.
180. Ibáñez, J., Artús, L., Cuscó, R., López, A., Menéndez, E. y Andrade, C. (2007). Hydration and carbonation of monoclinic C_2S and C_3S studied by Raman spectroscopy. *J. Raman. Spectrosc.*, 38, 61-67.

Capítulo 5.- Conclusiones

5.- CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este trabajo se resumen en cuatro grupos, de acuerdo a los objetivos planteados:

Objetivo a) Sintetizar muestras de gel C-S-H y C-S(A)-H con diferentes relaciones Ca/Si mediante el método de la doble descomposición y determinar sus posibles modificaciones estructurales.

Mediante el método de la doble descomposición se han preparado geles C-S-H y C-S(A)-H en atmósfera inerte con relaciones Ca/Si_{th} que oscilan entre 0.5-2.0. Sin embargo, se ha demostrado que ambos geles tienen relaciones $\text{Ca/Si}_{\text{exp}}$ que varían entre 0.8-1.1. De este modo, cuando las relaciones Ca/Si_{th} son inferiores a 0.8, los valores experimentales son superiores a los teóricos, mientras que éstos son inferiores para valores de relación Ca/Si_{th} superiores a 0.8 ó 1.0 en el caso de los geles C-S(A)-H y C-S-H respectivamente.

Estudios microestructurales realizados a través de espectroscopías micro-Raman y FTIR han demostrado que, a pesar de tener una relación Ca/Si similar, las estructuras de los geles son diferentes. Así, se observan modificaciones en la banda asociada a la flexión simétrica del enlace Si-O-Si del gel C-S-H a medida que aumenta la relación Ca/Si, debido a cambios en el ángulo Si-O-Si originados por el acoplamiento de los átomos de silicio con los oxígenos puente. Por otra parte, se observa un incremento en la señal debida a unidades Q^1 en el gel C-S-H a medida que aumenta la relación Ca/Si, lo que indica una menor polimerización del mismo. Por lo tanto, podemos indicar que una mayor cantidad de calcio en el medio, no produce una incorporación del mismo al gel, sino que origina geles menos polimerizados.

En el caso de los geles sintetizados con aluminio, hasta relaciones Ca/Si_{th} de 0.8, apenas se forma gel C-S(A)-H. Con respecto a la microestructura de estos geles, se produce un desdoblamiento de la señal debida a las tensiones simétricas y asimétricas de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, lo cual se atribuye a un mayor ordenamiento de las unidades tetraédricas de silicio y aluminio.

Por último, se ha determinado que el calcio que no reacciona para formar el gel C-S-H, reacciona con el CO_2 atmosférico y precipita en forma de carbonato de calcio. Este

carbonato de calcio está presente tanto en su forma amorfa como en su forma cristalina, en éste último caso en la forma polimórfica de calcita.

Objetivo b) Estudiar la estabilidad de la estructura del gel C-S-H sintetizado por el método de la doble descomposición cuando se mantiene en contacto con la disolución formadora en la que se sintetizó.

Cuando el gel C-S-H con relación Ca/Si 1.0 se mantiene en contacto con la disolución formadora en la cual se sintetizó, experimenta cambios en su estructura tales como desplazamientos en las bandas generadas por las tensiones Si-O de las unidades tetraédricas Q_B² a frecuencias más altas, y una disminución de las unidades Q¹, unido a un aumento de las unidades Q². Por otra parte, el área de las bandas generadas por las tensiones Si-O-Si(Ca) disminuye con el tiempo mientras que el de las señales originadas por las tensiones Si-O-Si aumenta, lo cual puede deberse a la liberación del calcio de la intercapa del gel C-S-H al medio. Estas modificaciones se interpretan como la polimerización de las cadenas del gel C-S-H, ya que a través de ²⁹Si NMR se calcularon los valores de longitud media de cadena, siendo de 4.8 a una semana y de 9.2 a cuatro semanas. El calcio liberado en este proceso de polimerización pasa a la disolución formadora, reacciona con el CO₂ atmosférico disuelto en la misma y produce la precipitación de carbonato cálcico amorfo y cristalino.

Por otra parte, estudios de DTA/TG/MS revelan, por primera vez, la eliminación de CO₂ en el proceso de calentamiento del gel C-S-H, a temperaturas inferiores a las que se produce la descarbonatación, lo cual se atribuye a la eliminación del CO₂ adsorbido sobre el gel.

Finalmente, estudios termogravimétricos del gel C-S-H mantenido en contacto con la disolución formadora durante una y cuatro semanas indican que, además del proceso de polimerización, con el tiempo, se origina un mayor porcentaje de gel C-S-H, ya que se observa una mayor pérdida de grupos hidroxilo del mismo, siendo de 4.6 a una semana y de 6.1 a cuatro semanas.

Objetivo c) Determinar el efecto que la naturaleza de diferentes fuentes de calcio y silicio puedan tener en la estructura del gel C-S-H formado mediante el método de la doble descomposición.

Se sintetizó un gel C-S-H siguiendo el método de la doble descomposición, sustituyendo los reactivos tradicionales por nanosílice amorfa y cloruro de calcio dihidratado como fuentes de silicio y calcio respectivamente. En todos los casos se sintetizaron geles C-S-H con características estructurales diferentes en función de los reactivos utilizados. De este modo, cabe destacar que el gel sintetizado con $n\text{-SiO}_2$ presenta cadenas más cortas que el que se origina al utilizar $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y la muestra $\text{Cl-CSH}_{1.0}$ ^{1d} exhibe señales características de unidades pentaméricas y octaméricas.

Mientras que las técnicas espectroscópicas tradicionales (micro-Raman y FTIR) no permitieron obtener diferencias entre los espectros de los diferentes geles, la utilización de SR-FTIR, sí permitió detectar un desplazamiento de la señal generada por las tensiones simétricas y asimétricas del enlace Si-O de unidades Q^2 hacia menores frecuencias en el caso de los geles sintetizados con nanosílice amorfa. Este hecho indica una progresiva despolimerización de la cadena de silicatos. Es la primera vez que se utiliza SR-FTIR para el estudio de geles C-S-H sintéticos, y los resultados obtenidos indican que puede ser una técnica muy prometedora para el estudio de este tipo de compuestos nanoestructurados.

Con respecto a la morfología que presentan los geles en función de los reactivos utilizados, cabe destacar que las muestras que no se han sintetizado con nanosílice amorfa presentan forma de láminas, siendo éstas más grandes en la muestra en la que se ha utilizado dicloruro de calcio dihidratado como fuente de calcio. Los geles que se han sintetizado con nanosílice amorfa exhiben una morfología más globular, característica del precursor inicial del gel C-S-H, el cual es inestable.

Objetivo d) Estudiar las fases obtenidas en la descomposición/deshidratación de un silicato cálcico hidratado sintetizado con diferentes relaciones Ca/Si y diferentes métodos de síntesis (doble descomposición e hidrotermal), por efecto de la irradiación con un láser continuo de CO₂. Estudiar las fases formadas en la descomposición/deshidratación de un cemento Portland CEM I.

La irradiación con láser continuo de CO₂ de un C₂SH sintetizado hidrotermalmente, genera una fase anhidra que mantiene la relación Ca/Si 2.0. Las fases que se forman son β -C₂S y γ -C₂S, lo cual indica que el enfriamiento en la muestra ha sido diferente en los distintos puntos.

Si el compuesto irradiado es un gel C-S-H con relación Ca/Si 2.0, sintetizado por el método de la doble descomposición, y cuya estructura, determinada mediante XRD, se asemeja a la de la 1.4 nm tobermorita, se obtiene una mezcla de compuestos α -CS y β -C₂S. Tal y como se indica en el objetivo a), la síntesis de geles C-S-H con relaciones Ca/Si_{th} 2.0 se corresponde a geles con relación Ca/Si_{exp} 0.8. Puesto que después de la irradiación se obtienen, mayoritariamente, compuestos con relación Ca/Si 1.0 y, en menor medida, con relación Ca/Si 2.0, podemos considerar que, en realidad, se forma una mezcla de compuestos con dos relaciones Ca/Si. En este punto queda una puerta abierta para estudios futuros en los que se determinen las condiciones de formación óptimas de ambos geles.

En el caso de irradiar un gel C-S-H con relación Ca/Si_{th} 0.5, sintetizado por el método de la doble descomposición, y con una estructura, determinada a través de XRD, que se asemeja también a la 1.4 nm tobermorita, se obtiene α -CS y β -CS. Ambos compuestos presentan relación Ca/Si 1.0, la cual es superior a la añadida. Sin embargo, en el objetivo a) se ha demostrado que el gel formado con relación Ca/Si_{th} 0.5, realmente presenta una relación Ca/Si_{exp} 0.9, lo cual confirma estos datos.

A través de SEM/EDX se calculó la relación Ca/Si de los tres compuestos anteriores tras la irradiación, no existiendo concordancia con los resultados de los silicatos cálcicos anhidros. Esto se debe a que además de la fase silicato se identificó portlandita, cuya composición se incluye en el análisis e implica, por lo tanto, que SEM/EDX no es la técnica idónea para determinar la relación Ca/Si cuando en la síntesis de estos compuestos se producen, además, otras fases.

La irradiación con láser continuo de CO₂ de una ceniza tratada hidrotermalmente, cuya composición inicial presentaba, además de C₂SH, calcita, portlandita y un aluminosilicato cálcico hidratado, produjo la formación de β-C₂S y α_L'-C₂S. En este caso, el análisis a través de SEM/EDX demostró claramente la sustitución de silicio por aluminio en zonas diferenciadas de la muestra irradiada.

Se ha demostrado por primera vez que la irradiación con láser continuo de CO₂ de geles C-S-H sintéticos, es un método útil para la determinación de su relación Ca/Si, aunque se necesitan más estudios. Es un método destructivo, pero se necesita poca cantidad de muestra.

Finalmente, la irradiación de un mortero de cemento Portland con láser continuo de CO₂ produjo la formación de C₃S y C₂S en diferentes zonas de la muestra, lo que ha permitido determinar las temperaturas alcanzadas en distintas zonas irradiadas con diferentes potencias del láser. En las zonas donde se ha irradiado con las potencias más elevadas, se forma un silicato cálcico de altas temperaturas (C₃S) y, por lo tanto, se habrá alcanzado 1450 °C. En las zonas en las cuales el láser no impacta directamente y disipan el calor, se forma β-C₂S, la fase de menor temperatura de formación, por lo que en estas zonas se habrá alcanzado 1300°C.

El mortero de cemento irradiado presenta sulfato cálcico en diferentes formas. De este modo, se identificó sulfato de calcio dihidratado debido a la reacción entre la anhidrita I y el vapor de agua. En otras zonas se formó sulfato de calcio en forma de anhidrita II, una fase muy estable, que no se hidrata y que se forma a 1180 °C. El mortero tenía como árido, cuarzo, que no se identificó en las muestras, lo que indica que se alcanzaron temperaturas superiores a 1700°C, que es la temperatura de fusión del cuarzo.

Tanto en el mortero de cemento, como en los geles sintéticos se ha formado portlandita, procedente de la reacción del óxido de calcio, generado en la descarbonatación de las fases carbonatadas, y el vapor de agua, formado en la deshidratación de las fases hidratadas. Este hidróxido de calcio es muy estable, ya que no se ha carbonatado en el ambiente de laboratorio en el que se mantuvieron.